

1902.

Nr. 6.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 313. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

*(Ausgegeben am 27. Mai 1902.)*

# Inhalt.

	Seite
1. W. Seitz. Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung der GröÙe $\alpha/\mu$ bei Kathodenstrahlen . . . . .	233
2. W. Wien. Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen . . . . .	244
3. J. Traube. Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. Beitrag zur Theorie der Lösungen . . . . .	267
4. A. Korn und K. Stoeckl. Studien zur Theorie der Lichterscheinungen . . . . .	312
5. A. H. Bucherer. Ueber das Kraftfeld einer sich gleichförmig bewegendcn Ladung . . . . .	326
6. P. Drude. Zur Messung der Dielektricitätsconstante vermittelst elektrischer Drahtwellen . . . . .	336
7. Franz Richarz und Paul Schulse. Ueber asymmetrische Schwingungen um eine Lage stabilen Gleichgewichtes . . . . .	348
8. Ernst Wandersleb. Ueber die anomale Aenderung des longitudinalen Elasticitätsmoduls einiger Gläser mit der Temperatur und über den Einfluss gewisser Schwingungen auf den Elasticitätsmodul nach vorausgegangenen Erwärmungen . . . . .	367
9. Max Wien. Ueber die Polarisationscapacität des Palladiums . . . . .	372
10. A. Winkelmann. Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch Platin . . . . .	388
11. Hans Hess. Elasticität und innere Reibung des Eises . . . . .	405
12. E. Hagen und H. Rubens. Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten . . . . .	432
13. Wilhelm Volkmann. Ein neues Geradsichtprisma und ein neues Flüssigkeitsprisma . . . . .	455
14. F. F. Martens. Ueber die Dispersion von Flussspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz und Kalkspat, sowie über die Dispersion von Diamant . . . . .	459
15. G. W. A. Kahlbaum. Erwiderung an Hrn. F. Neesen. . . . .	466
16. W. Voigt. Bemerkung zu der von Hrn. Denizot gegebenen Ableitung des zweiten Hauptsatzes . . . . .	472
17. William Sutherland. Das Elasticitätsmodul von Metallen bei niedrigen Temperaturen . . . . .	474
18. F. Linke. Bemerkung zu meiner Mitteilung: „Ueber die Bedeutung auf- und absteigender Luftströme für die atmosphärische Elektrizität“ . . . . .	479
19. E. Gehrcke. Bemerkung zu meinem Aufsatz: „Ueber den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen bei der Reflexion erleiden“ . . . . .	480
Druckfehlerverbesserung . . . . .	490

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.





sti  
Ka  
den  
die  
Ma  
mu  
auc  
bel  
hal  
abv  
Me  
1,0  
teil  
die  
den  
tisc  
dur  
Ka

übe

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 8.

### 1. *Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung der Grösse $\varepsilon/\mu$ bei Kathodenstrahlen;*

*von W. Seitz.*

Eine möglichst genaue und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von Ladung zur Masse eines Kathodenstrahlenteilchens wäre von grösster Wichtigkeit, nachdem theoretisch nachgewiesen ist, dass diese Grösse, falls wir die Masse als sogenannte scheinbare, elektromagnetisch definierte Masse ansehen, mit der Geschwindigkeit merklich variiren muss, wenn sich dieselbe der Lichtgeschwindigkeit nähert, was auch thatsächlich für die Teilchen der Becquerelstrahlen in der bekannten Arbeit von Kaufmann<sup>1)</sup> constatirt wurde. Doch haben die verschiedenartigen Messungen zu voneinander sehr stark abweichenden Resultaten geführt. So fand nach einer directen Methode Wiechert<sup>2)</sup> für die Grösse  $\varepsilon/\mu$  Werte zwischen  $1,01$  und  $1,55 \cdot 10^7$ , J. J. Thomson<sup>3)</sup> dagegen, welcher einerseits die magnetische Ablenkbarkeit der Strahlen, anderenteils die Bewegungsenergie und die Ladung derselben bestimmte, den Wert  $0,5 \cdot 10^7$ , die Beobachtung der Ablenkung im magnetischen und der im elektrischen Felde durch W. Wien<sup>4)</sup> und durch Lenard<sup>5)</sup> ergab  $2 \cdot 10^7$  bez.  $0,636$ — $0,649 \cdot 10^7$ , während Kaufmann<sup>6)</sup> und nach ihm mit noch verfeinerten Mitteln

1) W. Kaufmann, Gött. Nachr. 2. p. 143. 1901.

2) E. Wiechert, Wied. Ann. 89. p. 139. 1899.

3) J. J. Thomson, Die Entladung der Elektrizität durch Gase, übersetzt von Ewers, p. 140. 1900.

4) W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 440. 1898.

5) P. Lenard, Wied. Ann. 64. p. 279. 1898.

6) W. Kaufmann, Wied. Ann. 62. p. 596. 1897.

S. Simon<sup>1)</sup>, welche an Stelle der elektrischen Ablenkbarkeit die Entladungsspannung maassen, zu den Werten  $1,77 \cdot 10^7$  bez.  $1,865 \cdot 10^7$  gelangten.

Vor allem die letztere Arbeit zeichnet sich durch strenge Ableitung der zur Berechnung nötigen Formeln aus, sowie durch die vorzügliche Uebereinstimmung aller einzelnen Versuchsreihen, sodass also jene gewünschte genaue Messmethode hier gefunden wäre. Doch bei den grossen Unterschieden zwischen den nach den einzelnen Methoden erhaltenen Werten, drängt sich uns die Frage auf, ob nicht der Grund für diese Unsicherheit in irgend principiellen Fehlern oder einer Ungenauigkeit der Annahmen zu suchen ist. So könnte es fraglich erscheinen, ob die an der Kathode gemessene Spannung (vorausgesetzt, dass alle übrigen Teile der Röhre mit der Erde verbunden sind) thatsächlich gleich der Grösse  $\mu v^2/2\varepsilon$  gesetzt werden darf. Sollte jene Annahme auch bei Kathodenstrahlen ungenau sein, so würde natürlich die Präcision der Simon'schen Versuche illusorisch.

Ich hielt es daher für wünschenswert, einmal drei verschiedene Bestimmungsmethoden von  $\mu v^2/2\varepsilon$  in derselben Röhre und unter denselben Verhältnissen miteinander zu vergleichen, nämlich die Methode der Spannungsmessung nach Kaufmann-Simon, die der elektrostatischen Ablenkung nach Wien-Lenard und die der Energiemessung unter gleichzeitiger Bestimmung der Ladung der Teilchen nach J. J. Thomson.

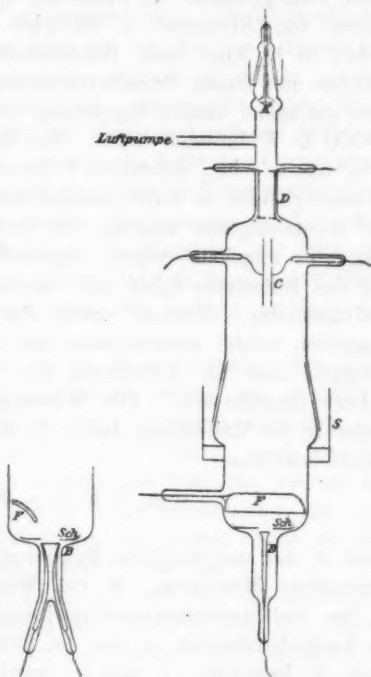
Die von mir angewandte Röhre hatte folgende Gestalt (vgl. Figur): Die von der Aluminiumkathode *K* ausgehenden Kathodenstrahlen passiren zuerst eine mit der Erde verbundene Messingröhre *D*, welche zwei je 1 mm breite und 9 mm lange Diaphragmen enthalten, dann den Messingcondensator *C*, dessen Platten eine Grösse von  $4,03 \text{ cm}^2$  haben und durch Glasröhrchen im gegenseitigen Abstand von 0,4 cm und genau symmetrisch zum Strahlenbündel orientirt sind, und treffen schliesslich theils auf den aus einem aufgeschnittenen Uran-  
glasröhrchen gebildeten Fluoreszenzschirm *F*, theils auf das Bolometer *B*. Um die Metallteile bequem in der Röhre anordnen zu können, besteht diese aus zwei durch den Queck-

1) S. Simon, Wied. Ann. 69. p. 589. 1899.

silberschliff  $S$  verbundenen Teilen. Jegliche Kittstellen oder Fettschliffe sind vermieden, um ein constantes Vacuum zu ermöglichen. Alle Zuleitungen sind eingeschmolzen, die notwendigen Schliffe sind durch Quecksilber abgedichtet.

Wenn keine Entladung durch die Röhre ging, so veränderte sich das Vacuum während mehrerer Tage nicht nachweisbar, und blieb auch bei Stromdurchgang wenigstens 2—3 Minuten nahezu constant.

Den Strom lieferte eine Influenzmaschine mit zwei beweglichen Platten, welche durch einen Motor getrieben wurde. Die Spannung an der Kathode wurde durch ein statisches Voltmeter von Siemens & Halske, welches zur Controle noch mit einem Thomson'schen Schutzringeletrometer verglichen worden war, bestimmt; die Angaben dieses Instrumentes sind auf 1 Proc. zuverlässig.



### 1. Energiemessung.

Das Bolometer, welches dazu bestimmt war, die Warmewirkung des auftreffenden Kathodenstrahlenbündels zu messen, bestand aus einem ungefähr 2 mm breiten und 9 mm langen Streifen dünnster Platinfolie (Dicke etwa 0,0001 mm), welcher mit den beiden Enden an zwei 2 mm starke Platindrähte angelötet war. Der Widerstand des Bolometers betrug 1,17 bis 1,20 Ohm, je nach der herrschenden Temperatur. Das

Widerstandsverhältnis der Wheatstone'schen Brücke, deren einen Zweig der Platinstreifen bildete, war gleich 10 zu 1000 Ohm gewählt. Es wurde ein d'Arsonval'sches Galvanometer von Siemens & Halske von der Empfindlichkeit  $4,44 \cdot 10^{-10}$  Amp./mm (Scalenabstand = 1,7 m) verwendet, welches mit einem Vorschaltwiderstand, welcher nötig ist, um eine genügend rasche Einstellung zu ermöglichen, zusammen  $10000 \Omega$  Widerstand hatte. Das Bolometer wurde nach dem Kurlbaum'schen Verfahren<sup>1)</sup> durch Veränderung des Messstromes geaicht; es wurde nämlich zuerst die Brückenordnung auf Stromlosigkeit, während die Strahlen durch einen starken Magneten abgelenkt waren, eingestellt, dann liess ich dieselben auf das Bolometer fallen und beobachtete den Ausschlag am Galvanometer. Hierauf wurde die Bestrahlung durch den Magneten wieder unterbrochen und nun der Messstrom so gesteigert, dass die Ablenkung der Galvanometerspule wieder nahezu dieselbe war. Die Wärmemenge, welche dem Bolometer in der Zeiteinheit durch die Kathodenstrahlen zugeführt wurde, war dann

$$Q = \frac{J_2}{J_1} W (J_2^2 - J_1^2) \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

wenn  $J_1$  der ursprüngliche Messstrom,  $J_2$  der bei der Aichung verwendete Messstrom,  $W$  der Widerstand des Bolometers,  $\alpha_1$  den Galvanometeraussschlag infolge der Erwärmung durch die Kathodenstrahlen,  $\alpha_2$  den bei Erwärmung durch den Messstrom  $J_2$  bedeutet.  $J_1$  und  $J_2$  wurden durch ein Präcisionsmilliampèremeter von Siemens & Halske bestimmt. Um hierauf auch die Elektrizitätsmenge zu messen, welche in der Zeiteinheit die Kathodenstrahlen dem Bolometer zuführen, wurde dasselbe mit Hülfe eines Paraffinumschalters durch das gleiche Galvanometer mit der Erde verbunden, wobei gleichzeitig ein Nebenschluss von 1000 Ohm angebracht werden musste.

Um brauchbare Resultate zu erhalten, muss erstens dafür Sorge getragen werden, dass die Kathodenstrahlen allein auf das Bolometer, nicht aber auf die Zuleitungen zu demselben

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 51. p. 591. 1894.



fallen, da sonst die gemessene Elektrizitätsmenge scheinbar zu gross ausfallen würde. Zweitens muss aber der ganze Streifen bestrahlt werden. Denn bei ungleichmässiger Erwärmung würde, wie sich nachweisen liess, die Widerstandsänderung nicht vergleichbar sein mit der bei der Aichung gefundenen, da der dünne Streifen niemals auf seiner ganzen Länge vollständig gleichmässig ist. Es wurde daher dicht vor dem Bolometer ein mit der Erde verbundener Messingschirm (*Sch*) angebracht, in welchen ein längliches Diaphragma eingeschnitten war, welches aufs genaueste der Form des Streifens entsprach, sodass beiden obigen Bedingungen genügt war. Wurde das Strahlenbündel durch den Magneten zur Seite abgelenkt, sodass es auf den Schirm fiel, so konnte am Bolometer weder eine Erwärmung noch eine Ladung nachgewiesen werden.

Wie sich herausstellte, ist die Empfindlichkeit des Bolometers, das ist seine Widerstandsänderung bei gegebener Intensität der Bestrahlung, in hohem Maasse abhängig von dem Grade des Vacuums und, wie es scheint, auch von der Zusammensetzung der noch vorhandenen Gasreste, was auf die mit diesen Factoren variirende Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases zurückzuführen ist. Es musste daher bei den Messungen folgendermaassen verfahren werden.

Zuerst wurden die Widerstände, während die Kathodenstrahlen durch einen Magneten am Austreten aus dem oberen Diaphragma verhindert wurden, auf Stromlosigkeit des Galvanometers abgeglichen, dann wurde der Ausschlag bei Erwärmung durch die Bestrahlung beobachtet, worauf die Bestimmung der Elektrizitätsmenge folgte. Alsdann wurde die Aichung ausgeführt und schliesslich die elektrische und die bolometrische Messung wiederholt. Gleichzeitig musste das mit der Kathode verbundene Elektrometer abgelesen werden. Auf solche Weise wurden die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werte gefunden.

Es bedeutet  $Q$  die in der Zeiteinheit hervorgebrachte Erwärmung,  $E$  die vom Bolometer gleichzeitig abfliessende Elektrizitätsmenge, beides in absolutem Maasse,  $V$  die am Elektrometer abgelesene Spannung in Volt.

$Q \cdot 10^{-2}$	$E \cdot 10^8$	$\frac{Q}{E} 10^{-8} = \nu'$	$\nu$	$\delta$
4 075	46	8 870	8 450	+ 5,0 ‰
4 340	46,3	9 340	8 800	+ 6,1
4 420	47,0	9 400	8 950	+ 5
4 520	48,0	9 410	9 050	+ 4
4 420	48,5	9 110	9 200	- 0,8
4 520	49,5	9 130	9 350	- 2,4
4 810	50,5	9 530	9 500	+ 0,3
5 080	51,0	9 960	9 600	+ 3,8
5 030	51,5	9 770	9 750	+ 0,2
5 070	52,5	9 660	9 900	- 2,4
5 510	53,5	10 300	9 970	+ 3,3
5 170	53,5	9 660	10 200	- 3,5
5 630	54,5	10 320	10 250	+ 0,8
5 220	54,0	9 660	10 400	- 7,1
5 790	55,5	10 430	10 520	- 0,9
5 420	54,5	9 950	10 650	- 6,6
5 350	54,5	9 820	10 900	- 9,9
6 030	55,0	10 980	11 100	- 1,1
5 630	55,5	10 140	11 300	- 10,3
6 660	56,5	11 800	11 450	+ 3,1
5 900	56,0	10 520	11 500	- 8,5
6 360	58,5	11 900	11 600	+ 2,6
8 200	75,0	10 930	11 750	+ 1,5
6 410	55,0	11 670	11 750	- 0,7
6 770	58,0	11 690	11 750	- 0,5
6 550	55,5	11 800	11 800	0,0
7 250	57,5	12 610	11 900	+ 6,0
6 300	52,0	12 110	11 900	+ 1,8
6 400	57,0	11 230	12 000	- 6,4
7 060	57,5	12 290	12 200	+ 0,7
7 040	57,0	12 360	12 200	+ 1,3
6 200	51,5	12 010	12 700	- 5,2
6 100	51,0	11 960	13 100	- 8,7
3 740	29	12 900	13 600	- 5,1
3 700	28,5	12 990	13 950	- 6,9
3 810	27,5	13 960	14 250	- 2,0
				- 1,2 ‰

Die Uebereinstimmung zwischen  $V$  und  $V'$  im Mittel ist sehr gut; die geringe Differenz von 1,2 Proc. ist gegenüber der bekannten Unsicherheit solcher bolometrischer Messungen zu vernachlässigen. Doch zeigen die Zahlen unter  $\delta$  deutlich die Tendenz, mit abnehmender Spannung etwas zuzunehmen.

Ich habe daher auch verschiedene Messungen bei noch schlechterem Vacuum, also geringerer Spannung, ausgeführt und fand dies bestätigt. Als Beispiel seien folgende Versuche angegeben:

$Q \cdot 10^{-2}$	$E \cdot 10^8$	$V' = \frac{Q}{E} 10^{-8}$	$V$	$\delta$	$\frac{V}{V'}$
2 580	34,0	7 580	6 310	+ 19,9	0,83
2 610	35,5	7 350	6 510	+ 12,6	0,89
2 970	37,5	7 920	6 810	+ 16,3	0,86

Diese Beobachtung stimmt überein mit den Messungen von Cady<sup>1)</sup>, welcher bei noch geringeren Spannungen für das Verhältnis  $V/V'$  ähnliche Werte gefunden. Er erklärt diese Thatsache dadurch, dass die am Bolometer reflectirten Strahlen einen Teil ihrer Bewegungsenergie an dasselbe abgeben, wodurch die Erwärmung gegenüber der Ladung vergrössert wird.

Sollte diese Deutung richtig sein, so müsste bei schnelleren, also höheren Spannungen entsprechenden Strahlen der Vorgang der Reflexion anders verlaufen, da hier, wie die obigen Versuche zeigen,  $V/V'$  sich dem Werte 1 nähert. Es ist also die bolometrische Methode nur bei hohem Vacuum, bei Spannungen über 8500 Volt anwendbar.

## 2. Ablenkung im elektrischen Feld.

Bekanntlich werden die Kathodenstrahlen in einem elektrostatischen Feld in der Richtung der Kraftlinien abgelenkt, und zwar ist die Grösse der Ablenkung proportional der Ladung eines Teilchens, umgekehrt proportional seiner lebendigen Kraft. Wir haben also dadurch ein Mittel, die Voltmeter- und die Energiemessung zu controliren, welche ebenfalls  $\mu v^2/\epsilon$  angeben.

1) W. Cady, Ann. d. Phys. 1. p. 678. 1900.

Man würde aber erheblich fehlerhafte Resultate erhalten, wollte man die Rechnung unter der Voraussetzung durchführen, dass das Feld zwischen zwei Condensatorplatten homogen sei. Allgemein gilt für kleine Ablenkungen:

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{d \psi}{d y}$$

( $\psi$  = elektrostatisches Potential,  $y$  = Richtung der elektrischen Kraftlinien),

$$\frac{d y}{d t} = \frac{\varepsilon}{\mu v} \int_0^x \frac{d \psi}{d y} d x$$

( $x$  = Richtung des unabgelenkten Strahles),

$$y_1 = \frac{\varepsilon}{\mu v^2} \int_0^{x_1} d x \int_0^x \frac{d \psi}{d y} d x$$

( $v$  = Geschwindigkeit in Richtung von  $x$ ).

Die Feldstärke in den einzelnen Punkten der Bahn wurde nach Maxwell (Elektricität p. 321—323) für den gegebenen Plattenabstand von 0,4 cm berechnet und das Doppelintegral graphisch ausgemessen. Die Länge des Weges zwischen den Platten beträgt 4,03 cm vom Ende derselben bis zum Schirm 11,0 cm.

Wenn  $S$  die Potentialdifferenz in absolutem elektromagnetischen Maass zwischen den beiden Platten bedeutet, so ist nach dieser Berechnung

$$y_1 = \frac{\varepsilon}{\mu v^2} \cdot \frac{61,75 S}{0,4}$$

( $y_1$  = Ablenkung des Fluoreszenzfleckes auf dem Uranglasstreifen).

Die Spannung lieferte eine Hochspannungsaccumulatoren-batterie, welche vor und nach jeder Messungsreihe durch ein Siemens'sches Präcisionsvoltmeter controlirt wurde. Eine oder die andere Platte wurde durch einen Umschalter stets mit der Erde verbunden. Um die Ablenkung des auf dem Uranglasstreifen durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen hellen Fluoreszenzfleckes möglichst genau ablesen zu können, war in einer Entfernung von  $\frac{3}{4}$  m ein Fernrohr angebracht, welches auf einer horizontalen Schiene mit Schlitten und Nonius

parallel zur Richtung der Ablenkung verschoben werden konnte. Durch Einstellung auf die Mitte des leuchtenden Bildes konnte dessen Lage mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 mm fixirt werden. Die grössten Ablenkungen betrugen nur 1,15 cm. In der folgenden Tabelle stehen unter  $\delta$  die Potentialdifferenz der beiden Condensatorplatten, unter  $y$  die Ablenkung (gemessen wurde durch Commutiren der Platten immer  $2y$ ), unter

$$V'' = \frac{1}{2y} \frac{61,75 S}{0,4} \cdot 10^{-8}$$

die aus der Ablenkung berechnete Spannung, unter  $V$  die direct am Elektrometer abgelesene, ausgedrückt in Volt, unter  $\delta$  die Differenz zwischen  $V$  und  $V''$  in Procenten.

$S \cdot 10^{-8}$	$y$	$V''$	$V$	$\delta$
122	1,155	8 150	7 930	+ 2,5 %
122	1,130	8 350	8 390	- 0,5
122	1,125	8 390	8 490	- 1,2
127,2	1,05	9 350	9 150	+ 2,2
127,2	0,965	10 170	9 800	+ 3,8
127,2	0,985	10 490	10 110	+ 3,8
127,2	0,920	10 680	10 610	+ 0,7
127,2	0,900	10 900	11 010	- 1,0
167	1,035	12 450	12 290	+ 1,3
167	1,015	12 700	12 470	+ 1,8
167	1,020	12 650	12 580	+ 0,6
171	1,055	12 490	12 650	- 1,3
167	1,030	12 500	12 670	- 1,3
167	0,955	13 500	12 800	+ 5,5
167	0,950	13 540	12 800	+ 5,8
171	0,990	13 340	13 100	+ 1,8
171	0,980	13 490	13 400	+ 0,7
127,2	0,730	13 470	13 700	- 1,7
127,2	0,720	13 650	14 000	- 2,5
127,2	0,705	13 920	14 000	- 0,6
127,2	0,700	14 020	14 300	- 2,0
				+ 0,9 %

Die Uebereinstimmung von  $V$  und  $V''$  ist so gut, dass an der Richtigkeit der der Berechnung zu Grunde liegenden Hypothese und demnach an der Brauchbarkeit der Kaufmann'schen Methode nicht mehr zu zweifeln ist.

Die Energie- und Elektrizitätsmessung, die Bestimmung der elektrischen Ablenkbarkeit und die der Entladungsspannung führen also alle drei zum gleichen Resultat, erstere aber nur bei Spannungen oberhalb 8500 Volt. Was die Genauigkeit und Einfachheit der Messung anbelangt, so verdient natürlich die Kaufmann'sche weitaus den Vorrang.

### 3. Bestimmung von $\varepsilon/\mu$ und $v$ .

Um schliesslich auch noch die Gegenprobe zu machen, ob ich mit meiner Versuchsanordnung zu den gleichen Werten von  $\varepsilon/\mu$  gelangen würde, wie S. Simon, bestimmte ich auch noch die magnetische Ablenkbarkeit.

Obleich ich mir bewusst bin, hiermit nichts neues zu bringen, so möchte ich doch auch diese Versuche noch kurz erwähnen. Die beiden Magnetspulen bestanden aus zwei Zinkblechcylindern vom Radius 10,7 cm und der Länge 30,4 cm, auf welche je 122 Windungen 2 mm isolirten Kupferdrahtes gewickelt waren. Dicht an die Röhre herangerückt liessen sie einen Zwischenraum von 1,3 cm Breite frei, sodass das Feld in diesem ziemlich homogen war. Die Spulen wurden mit Senkel und Wasserwaage möglichst genau justirt. Nachträglich wurde die Feldstärke in den einzelnen Punkten des Zwischenraumes durch die Ablenkung einer kleinen bifilar aufgehängten Stromspule relativ gemessen. Für den in der Axe der Magnetspulen gelegenen Punkt konnte die Feldstärke aus den Dimensionen und der Stromstärke berechnet werden. Zur Messung der letzteren diente das oben erwähnte Präcisionsmilliampèremeter von Siemens & Halske.

Es ist<sup>1)</sup>

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2 y_0^2 V_0}{\left[ \int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx \right]^2} \left[ 1 - y_0^2 \frac{\int_0^{x_0} dx \left( \int_0^x H dx \right)^2}{\left( \int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx \right)^2} \right]$$

und die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{\mu} V_0}.$$

(Es bedeutet  $H$  die Feldstärke,  $y$  die Ablenkung.)

1) S. Simon, Wied. Ann. 69. p. 592. 1899.



Die Integrale wurden graphisch ausgewertet.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

$V$	$\frac{\epsilon}{\mu} \cdot 10^{-7}$	$v \cdot 10^{-10}$
8 490	1,90	0,572
9 410	1,92	0,604
9 740	1,89	0,603
10 420	1,86	0,627
11 040	1,85	0,640
11 120	1,825	0,639
11 580	1,885	0,661
12 900	1,90	0,700
14 700	1,82	0,730
15 110	1,85	0,748

1,87

Die Uebereinstimmung des Wertes von  $\epsilon/\mu = 1,87$  mit dem von Simon gleich 1,865 gefundenen ist ebenfalls befriedigend.

Würzburg, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 14. März 1902.)

## 2. Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen; von W. Wien.

Dritte Abhandlung.

In meiner letzten Arbeit hatte ich gezeigt, dass die magnetische Ablenkung der positiv geladenen Canalstrahlen im Gegensatz zu den negativ geladenen Kathodenstrahlen in ganz ungleichmässiger Weise erfolgt und zwar auch dann, wenn man reine Gase zur Füllung der Röhren verwendet und für constante Spannung sorgt. Zur weiteren Aufklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse sind die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

Die Wiederholung der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung scheint jedoch selbst solchen Beobachtern <sup>1)</sup> Schwierigkeiten zu machen, die im Experimentiren mit Entladungsröhren Uebung und Erfahrung haben. Deshalb will ich hier zunächst noch etwas eingehender auf die Bedingungen eingehen, die einzuhalten sind, um die genannten Wirkungen ungetrübt zu erhalten.

Für die magnetische Ablenkung darf man allerdings nicht versäumen, die von mir beschriebene eiserne Schutzvorrichtung anzubringen und sich von ihrer genügenden Wirksamkeit zu überzeugen. Ohne diese wirkt der Magnetismus so stark auf die Entladung selbst ein, dass die eigentliche magnetische Ablenkung vollständig verdeckt wird. Die Röhre mit dem Eisencylinder muss aus genügend starkem Glase sein, damit sie durch die starken magnetischen Zugkräfte, die auf den Eisenkern wirken, nicht zerdrückt wird. Ferner muss die Röhre durch besondere Halter festgehalten werden, weil sonst die auf den Eisenkern wirkenden Kräfte die Röhre in das magnetische Feld zwischen den Polen des Elektromagneten hineinziehen.

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 211. 1901.

Als Gasfüllung ist reiner Wasserstoff besonders geeignet, weil in ihm die Canalstrahlen weniger absorbiert werden und man deshalb bei gleicher Elektrodenspannung eine intensivere Fluorescenz auf dem Glase erhält als bei Luftfüllung. Dann ist, wie wir noch sehen werden, der magnetisch ablenkbarere Teil der im reinen Wasserstoff erzeugten Canalstrahlen intensiver als bei den in Luft erzeugten. Man kann bei Wasserstofffüllung schon bei einem Felde von 500 C.G.S. die magnetische Ablenkbarkeit sehr gut beobachten, während bei Luftfüllung die Fluorescenz des abgelenkten Theiles recht schwach ist. Die Beobachtung der elektrostatischen Ablenkung hat in geeigneten Röhren gar keine Schwierigkeiten. Mit der im § 3 beschriebenen Röhre genügt schon eine constante Spannung von 250 Volt, um eine deutliche elektrostatische Ablenkung hervorzurufen.

Wesentlich bei diesen Beobachtungen ist eine gute Erdverbindung der Kathode. Schaltet man eine Funkenstrecke ein, oder hat man Quecksilberdampf als Gasfüllung, so entstehen elektrische Schwingungen, welche zur Folge haben, dass auch bei guter Erdverbindung das Potential der Kathode schwankt. Dadurch entstehen Potentialdifferenzen auch auf der Seite der Röhre, wo die Canalstrahlen austreten und man erhält auch hier Entladungsvorgänge, welche zur Folge haben, dass sich Kathodenstrahlen zu den Canalstrahlen mischen.

Zur Erkennung der Canalstrahlen ist die von ihnen hervorgerufene Glasfluorescenz allein nicht ausreichend, da sich diese unter gewissen Umständen von der durch schwache Kathodenstrahlen hervorgerufenen nicht mit Sicherheit unterscheiden lässt. Das einfachste Hilfsmittel, sie von etwa vorhandenen Kathodenstrahlen zu trennen, ist die magnetische Ablenkung, die bei den Canalstrahlen von anderer Grössenordnung ist als bei den Kathodenstrahlen. Die ersteren werden durch einen gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht merklich abgelenkt, während die Kathodenstrahlen bekanntlich stark durch einen solchen abgelenkt werden. Ueberdies erfolgt die magnetische Ablenkung bei den Canalstrahlen nach entgegengesetzter Richtung. Ein anderes Hilfsmittel zur Erkennung der Canalstrahlen bietet die elektrostatische Ablenkung. Die Canalstrahlen werden von einer negativen Elektrode angezogen.

Schliesslich ist auch die von den Canalstrahlen transportirte positive Elektricität ein Erkennungszeichen.

Hr. Goldstein hat die Frage aufgeworfen<sup>1)</sup>, ob eine bei meinen Versuchen eingeschaltete Funkenstrecke nicht auf die magnetische Ablenkung Einfluss gehabt haben könnte. Dieser Punkt erledigt sich sehr einfach dadurch, dass bei diesen Versuchen über die magnetische Ablenkung überhaupt keine Funkenstrecke eingeschaltet war.

Auch die Meinung des Hrn. Goldstein, dass die Funkenstrecke die bei der Anode austretenden negativen Strahlen hervorrufen sollte, wird durch die Thatsache widerlegt, dass man dort immer magnetisch ablenkbare negative Elektricität erhält, auch wenn man Influenzmaschine, Hochspannungsmaschine oder Hochspannungsaccumulator ohne Funkenstrecke verwendet. Wir werden später sehen, dass schon bei einer Entladungsspannung von 30 Volt bei glühender Kathode negative Elektricität bei der Anode diffus austritt.

Ich wende mich nun zur Darstellung der verschiedenen Versuche.

#### § 1. Versuche im äussersten Vacuum.

Es ist durch die Versuche von Hittorf bekannt, dass die Entladung bei sehr starker Verdünnung nicht mehr durch die Röhre zu gehen vermag. Damit ist aber keineswegs gesagt, dass überhaupt kein Elektricitätstransport durch die Röhre hindurch stattfindet, wenn er auch nicht genügt, den von der Elektricitätsquelle gelieferten Strom vollständig aufzunehmen.

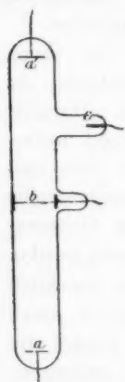


Fig. 1.

Um nun festzustellen, wie sich hier die Verteilung auf negative und positive Elektricität gestaltet, habe ich möglichste Sorgfalt auf die Herstellung äusserster Verdünnung verwandt. Die benutzte Röhre stellt Fig. 1 dar. Sämtliche Elektroden waren aus Aluminium, *a* und *a'* waren Aluminiumscheiben von 2 cm Durchmesser, *b* eine fest an die Wand der Röhre anliegende durchlöchernte Aluminiumscheibe, *c* ein Aluminium-

1) E. Goldstein, l. c. p. 210 f.

stift. Die grösste Schwierigkeit bei der Herstellung sehr hoher Verdünnungen bereiten die in den Metallen occludirten Gase. Lange dauerndes Erhitzen und daraufhin Hindurchleiten von starken Entladungen sind die bekannten Methoden, um die Gase herauszutreiben. Es zeigte sich indessen, dass während der Erwärmung das Vacuum nicht bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Pumpe zu treiben war. Ich habe eine Röhre ununterbrochen 4 Wochen lang auf  $250^{\circ}$  erhitzt; trotzdem sammelten sich immer noch im Laufe einiger Stunden bemerkbare Gasbläschen. Es ist hier allerdings nicht ausgeschlossen, dass durch die erwärmten Platindrähte etwas Gas hineindiffundirt war.

Jedenfalls erhält man die Grenze, bis zu welcher weitere Erwärmung der Röhre noch nützt, schon nach 24 Stunden. Nachher sammelt sich in gleicher Zeit ungefähr gleich viel Gas an.

Sobald dann aber die Entladung hindurchgeschickt wird, sammeln sich von neuem beträchtliche Gasmengen, ein Process, der erst nach mehreren Tagen beendet ist. Dann lässt es sich schliesslich dahin bringen, dass die Pumpe auch nach Tagen aus der kalten Röhre kein Gasbläschen mehr herausbefördert.

Die oben beschriebene Röhre wurde, nachdem sie bis zu dieser Grenze gebracht war, abgeschmolzen. Sie wurde dann durch die Wand eines grossen Zinkkastens geschoben, in dem der Inductionsapparat und die Accumulatoren untergebracht waren. Die Elektrode *b* war mit der Wand des Kastens, dieser mit der Erde leitend verbunden, die Elektrode *a* ausserhalb des Kastens mit einem Dolezalek'schen Elektrometer von einer Empfindlichkeit  $4 \cdot 10^{-4}$  Volt für den Scalenteil. Wurde dann *a'* auf eine hohe negative Ladung gebracht, so zeigte sich bei einer Schlagweite von 2,5 cm plötzlich eine negative Ladung am Elektrometer, bei geringerer Spannung keine Spur. Bei weiterer Steigerung der Entladung wurde die am Elektrometer erhaltene Ladung sehr verstärkt, sodass bei 3 cm Schlagweite das Elektrometer über die Scala ging. Dabei war in der Röhre keine sichtbare Entladung zu bemerken.

Wurde dagegen *a'* auf eine hohe positive Spannung gebracht, so zeigte sich auch bei einer Funkenstrecke von 10 cm keine Spur von positiver Elektrizität.

Es geht hieraus hervor, dass die Canalstrahlen im äussersten Vacuum ganz fehlen, während wohl noch nachweisbare Kathodenstrahlen vorhanden sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese nicht aus dem Gasreste, sondern aus dem Elektrodenmetall stammen.

Nach den bekannten Versuchen von Hittorf kann man durch eine Röhre mit weissglühender Kathode vermittelt einer ganz geringen Spannung ein Durchgehen der Elektrizität erhalten, auch wenn das Vacuum in der Röhre sehr hoch ist.

Es fragte sich nun, wie sich der Stromdurchgang verhält, wenn man das Vacuum bei glühender Elektrode bis zur

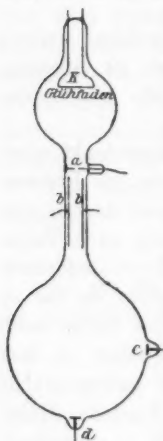


Fig. 2.

äußersten erreichbaren Grenze treibt. Für diese Versuche wurden drei verschiedene Röhren verwendet. In der ersten war die glühende Elektrode ein gerader Kohlenfaden einer Siemens'schen Glühlampe, der durch einen Strom von 15 Amp. bis zur Weissglut erhitzt werden konnte. An diese war eine Röhre (Fig. 2) mit einem Kupferdiaphragma *a*, das einen Spalt von 2 mm Breite hatte, angeschmolzen. Das Diaphragma wurde zur Erde abgeleitet. Die Seitenelektroden *b* waren Aluminiumstreifen von 5 cm Länge und 5 mm Breite. *c* und *d* waren Aluminiumscheiben von 1 cm Durchmesser. Zuerst wurde die Röhre ausgepumpt, längere Zeit erhitzt und bis zum äussersten Vacuum leergespumpt. Darauf wurde die Elektrode *K* mit drei isolirt auf-

gestellten Accumulatoren und einem Elektroskop verbunden und zur Weissglut erhitzt. Das Elektrometer zeigte darauf eine positive Ladung von etwa 1000 Volt an.

Gleichzeitig war aber an der Pumpe eine Ansammlung von Gas zu bemerken. Bei fortgesetztem Leerpumpen und gleichzeitigem Glühen verlor sich allmählich mehr und mehr die spontane Ladung, um schliesslich ganz zu verschwinden. Wurde nun die glühende Elektrode auf + oder - 10 Volt geladen, so zeigte sich auf der Elektrode *c* und *d* jenseits des zur Erde abgeleiteten Diaphragmas positive oder negative Elektrizität in ungefähr gleichen Mengen.



Wurde die glühende Elektrode mit einer Hochspannungsmaschine auf  $\pm 3700$  Volt geladen, so trat beträchtliche Gasentwicklung auf, die erst allmählich schwächer wurde. Mit einem Inductorium verbunden gab die Elektrode wieder mehr Gas ab. Doch war die Röhre so leer, dass die Funken auch bei weissglühender Kathode an einer parallel geschalteten Funkenstrecke von 5 cm dauernd übersprangen. Trotz des hellen Lichtes des Glühfadens war an der Glaswand hierbei die von den Kathodenstrahlen hervorgerufene Fluorescenz deutlich sichtbar, auch wenn der Kohlefaden Kathode war.

Um nun die jenseits des Diaphragmas liegenden Teile der Röhre vor directen elektrischen Einwirkungen zu schützen, benutzte ich eine zweite Röhre. Hier befand sich die Glühlampe im Innern des oben erwähnten Blechkastens. Sie war in eine Messingröhre *A* mit doppelter Wand gekittet (Fig. 3). Im Innern dieser Messingröhre war ein Diaphragma *a* eingelötet. Auf der anderen Seite war der übrige Teil mit den Elektroden *b, c, d* eingekittet.

Der herausragende innere Teil der Röhre *A* passte genau in eine Messingröhre, die mit der Kastenwand verlötet war. Der Zwischenraum zwischen der doppelten Wand wurde mit Aether gefüllt, damit durch das Glühen des Kohlefadens keine erhebliche Erwärmung des Kittes eintreten konnte.

Auf diese Weise war der Raum der Glühlampe gegen den äusseren vollkommen metallisch abgeschlossen bis auf den schmalen Spalt im Diaphragma.

Diese Röhre zeigte genau dieselben Erscheinungen wie die erste. Beim Glühen und gleichzeitigen Elektrisiren gab der Kohlefaden wochenlang beständig Gas ab, ohne dass dieser Process beendet war. Doch ging allmählich die Spannung, zu welcher der glühende Faden geladen werden musste, damit auf den Elektroden *d* und *c* Electricität auftrat, immer höher.

War der glühende Faden negativ geladen, so zeigte sich bei *d* und *c* negative Electricität, war er positiv, so zeigte sich dort positive Electricität. Diese Electricitätsmenge war immer unterhalb der Grenzspannung unmerklich und erhielt allmählich einen grossen Wert.



Fig. 3.

Die schliesslich erreichte Maximalspannung betrug 800 Volt bei negativer und 3000 Volt bei positiver Elektrizität.

Die nach *c* und *d* gelangenden Elektrizitätsmengen waren geringer, wenn ein Hufeisenmagnet über die Röhre geschoben wurde. Der magnetische Einfluss zeigte sich bei negativer Elektrizität bedeutend stärker als bei positiver. Auch zeigte sich ein beträchtlicher Einfluss der Spannung des Glühfadens. Bei 70 Volt wurde der Elektrizitätstransport nach den Elektroden *d* und *c* vollständig durch den Magneten beseitigt, bei 400 Volt betrug er noch 30 Proc.

Wenn die Elektroden *b* auf eine Spannungsdifferenz von 40 Volt gebracht werden, so zeigt sich ebenfalls eine erhebliche, mit zunehmender Spannung abnehmende Schwächung des Elektrizitätstransportes nach *d*.

Es ist mir indessen selbst nach zweimonatlichem Leerpumpen nicht gelungen, die diffuse Ausbreitung der Elektrizität zu verhindern, obwohl der von der glühenden Elektrode abgegebene Gasrest sehr gering geworden war.

Die Menge Elektrizität, die nach *c* oder *d* gelangt, war immer ziemlich gleich. Von der Ausführung wirklicher Messungen musste daher Abstand genommen werden.

Als dritte Röhre wurde eine der zweiten ähnliche benutzt, nur dass der Kohlefaden durch einen Platindraht ersetzt war. Die Erscheinungen waren im wesentlichen dieselben; auch der Platindraht gab dauernd Gase ab, bis er sich durch Zerstäuben vollständig verflüchtigt hatte.

Nach diesen Beobachtungen ist der Durchgang des Stromes durch eine Röhre bei glühender Elektrode von der gewöhnlichen nicht verschieden. Auch hier treten beide Elektrizitäten aus der eigentlichen Strombahn heraus. Der quantitative Unterschied beruht im wesentlichen auf dem besseren Leitungsvermögen der Gase, das durch die glühenden Elektroden hervorgerufen wird und besonders auch in der beständigen Abgabe gut leitender Gase aus der glühenden Elektrode heraus.

Um noch zu untersuchen, ob unter allen Umständen Elektrizität durch eine Elektrode hindurch austritt, einerlei ob sie Anode oder Kathode ist, diente folgender Versuch. Auf

eine Röhre (Fig. 4), an die eine dünnere mit der Seiten-elektrode *a* angeschmolzen war, wurde eine Metallkapsel mit einer Oeffnung von 2 mm aufgekittet. Diese Oeffnung wurde mit einem dünnen Aluminiumfenster verschlossen, von dem ich mich vor der Lampe überzeugt hatte, dass es noch eine sehr feine Oeffnung enthielt. Nach einigem Probiren hatte ich ein Stück gefunden, bei dem die Oeffnung so klein war, dass die Pumpe die einströmende Luft so weit fort-schaffen konnte, dass von *c* ausgehende Ka-thodenstrahlen bei *b* grünes Fluoreszenzlicht erzeugten.

Wurde nun in der Nähe der Platte *c* ein Elektroskop aufgestellt, so fielen dessen Blätter augenblicklich zusammen, wenn eine Entladung durch die Röhre ging, gleichgültig ob *c* Anode oder Kathode war und ob die Verdünnung die höchst erreichbare war oder bis zur eben wahrnehmbaren Glimmlicht-entwicklung herunterging. Für diese Ver-suche wurden Hochspannungsaccumulator, Hochspannungsmaschine oder Influenzmaschine und Inductorium angewandt. Es geht hieraus hervor, dass aus der Oeffnung Wirkungen heraustreten, die die äussere Luft leitend machen und zwar unabhängig davon, ob *c* Anode oder Kathode ist.

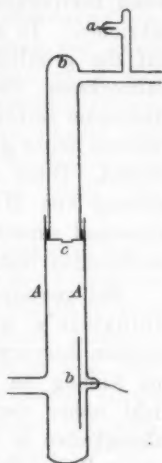


Fig. 4.

Wurde nun über die Röhre eine zweite, *A*, mit Elektrode *b* übergeschoben und festgekittet, so konnte diese Röhre mit einer zweiten Pumpe auf beliebige Verdünnungen gebracht werden. Wenn die Röhre *A* Luft gewöhnlicher Dichte enthielt, so konnte an einem mit *b* und der Erde verbundenen Galvanometer kein Strom nachgewiesen werden. Bei zu-nehmender Verdünnung zeigte sich ein Strom, der immer mehr anwuchs und zwar trat ein Strom negativer Elektrizität auf, wenn *c* Anode, ein positiver, wenn *c* Kathode war und zwar auch schon bei geringer Entladungsspannung, überhaupt immer, wenn eine sichtbare Entladung durch die Röhre ging.

## § 2. Die von den Canalstrahlen hervorgerufene Fluorescenz.

Die Fluorescenz, die von den Canalstrahlen auf der Glaswand hervorgerufen wird, ist von Hrn. Goldstein öfters beschrieben. In seiner letzten Mitteilung<sup>1)</sup> macht er besonders auf die grünliche Fluorescenz des Glases und eine zweite aufmerksam, die nicht im Glase entsteht, sondern noch im Gasraume selbst und, durch Färbung unterschieden, von der ersteren unter gewissen Umständen auch räumlich getrennt erscheint. Diese räumliche Trennung führt er nach einer Erklärung von Helmholtz auf die Strahlenbrechung in der Glaswand zurück und hält diese zweite Leuchterscheinung für leuchtenden Natriumdampf.

Bei gewöhnlicher Gasfüllung kann ich die Beobachtungen Goldstein's nur bestätigen. Die beiden, von den Canalstrahlen hervorgerufenen Fluorescenzwirkungen habe ich auch von Anfang an beobachtet, bin jedoch in meinen Arbeiten nicht näher darauf eingegangen, weil sich grosse Unregelmässigkeiten in diesen Färbungen zeigten, die ich erst in der letzten Zeit teilweise beseitigen konnte. Die von Hrn. Goldstein als goldgelb bezeichnete Farbe erschien mir häufig grünlichgelb, öfters noch braungelb und manchmal lachsrot bei Anwendung desselben Röhrenglases. Die grünliche Glasfluorescenz war manchmal stärker, manchmal schwächer, und schien bisweilen gänzlich zu fehlen.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese Verschiedenheiten ihren Grund in der Verschiedenheit der Gasfüllung haben. Mit Anwendung von ganz reiner Wasserstofffüllung, gewöhnlicher Luft, reinem Sauerstoff und Quecksilberdampf habe ich Fluorescenzwirkungen auf demselben Glase erhalten, die sich auf den ersten Blick erheblich voneinander unterscheiden, auch wenn das Elektrodenmaterial und die Entladungsspannung die gleiche war.

Allerdings ist es für diese Versuche notwendig, auf die Reinheit der Gasfüllung die grösste Sorgfalt zu verwenden.

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 4. p. 4. 1902.

Schon in den bekannten Arbeiten des Hrn. Wüllner<sup>1)</sup> über die Spectra der reinen Gase trat die Schwierigkeit, in der Röhre ein ganz reines Gas zu haben, besonders hervor. Es zeigte sich dort, dass vor allen Dingen alle Fettschliffe vermieden werden müssen und auch der Quecksilberdampf ausgeschlossen werden muss. Bei der Untersuchung der durch Canalstrahlen hervorgerufenen Fluorescenzfarben zeigt sich auch eine grosse Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen. Selbst wenn das Spectrum der Gase schon vollständig rein erscheint, zeigen die Fluorescenzfarben noch Veränderungen, die bei weiterer Steigerung der Reinheit des Gases verschwinden.

Unter diesen Umständen ist das Arbeiten mit ganz reiner Gasfüllung ausserordentlich zeitraubend. Die in den Elektroden eingeschlossenen verschiedenen Gase so weit zu beseitigen, dass keine bemerkbaren Verunreinigungen aus ihnen kommen, nimmt gewöhnlich Wochen in Anspruch. Es zeigt sich, dass ein *vollständiges* Befreien der Elektroden von occludirten Gasen überhaupt unmöglich ist. Man muss sich damit begnügen, die Elektroden wenigstens so weit zu reinigen, dass die Entladung während der Dauer einer Beobachtung den Gasinhalt nicht verändert. Es mag hier noch besonders hervorgehoben werden, dass eine Verringerung der Gasfüllung während der Entladung, wie sie dem „Härter“ werden der Röntgenröhren entspricht, noch keineswegs ein Kriterium dafür ist, dass keine Gase mehr aus den Elektroden herausdiffundiren. Man bemerkt im Gegenteil eine allmähliche Veränderung der Gasfüllung, die darauf schliessen lässt, dass zwar von dem zur Füllung verwendeten Gase ein Teil von den Elektroden absorbiert wird, aber auch ein anderes Gas gleichzeitig herausdiffundirt.

Es leuchtet ein, dass eine Anordnung, bei der Kitt oder Fettschliffe benutzt werden, für derartige Beobachtungen gänzlich unbrauchbar ist. Ebenso ist die Beseitigung des Quecksilberdampfes notwendig. Auch ist es natürlich unmöglich, die Röhren von der Pumpe abzuschmelzen und dann zur Be-

1) A. Wüllner, Pogg. Ann. 144. p. 504. 1871; 149. p. 110 ff. 1873; Wied. Ann. 8. p. 253. 1879.

obachtung zu verwenden, weil sich nach kurzer Zeit der Gasinhalt immer ein wenig verunreinigt.

Ich habe nun, um die Beobachtungen in verschiedenen Gasen auszuführen, vier Röhren gleichzeitig zur Beobachtung benutzt. Von diesen Röhren waren drei möglichst identisch in jeder Beziehung hergestellt. Die Kathode war ein durchlöcherteres Aluminiumblech, das die Röhre vollständig abschloss, die Anode ein Aluminiumscheibchen. Bei  $a$  waren Aluminiumstreifen von 5 cm Länge und 5 mm Breite in einem Abstand von 5 mm eingeschmolzen, um die elektrostatische Ablenkung zu beobachten (wie in Fig. 5).

Die eine Röhre war mit der in meiner letzten Arbeit beschriebenen Vorrichtung zur Beseitigung des Quecksilberdampfes und zur Erzeugung elektrolytischen Wasserstoffs und mit der Pumpe durch eine Röhre verbunden, die durch einen Barometerverschluss abgesperrt werden konnte. Durch die Röhren des Wasserstoffapparates wurde vor dem Gebrauch vierzehn Tage hindurch ein ununterbrochener Strom von Wasserstoff geleitet.

Die anderen Röhren waren direct an die Pumpe geschmolzen. Die eine konnte durch einen Barometerverschluss abgesperrt werden. Sie konnte durch Abbrechen und Wiederschmelzen eines langen, sehr feinen Glasfadens mit Luft gefüllt werden.

Die dritte enthielt einen Tropfen Quecksilber. Eine vierte Röhre mit einer Kupferelektrode diente ebenfalls zur Beobachtung im Hg-Dampf. Nachdem die Röhren durch mehrtägiges Erhitzen auf  $250^{\circ}$  und ebenso langes Hindurchleiten der Entladung entgast waren, wurden alle vier mit Luft gefüllt und so weit leergepumpt, dass eine parallel geschaltete Funkenstrecke 1 cm Funkenlänge anzeigte. Die in den Röhren auftretenden Canalstrahlen zeigten ganz gleiche Fluorescent, am Glase grüne und braungelbe Färbung. Die elektrostatische Ablenkung lenkte die grüne bei 800 Volt Spannungsdifferenz sehr stark, die braungelbe sehr schwach ab, bei 250 Volt die grüne noch deutlich sichtbar, die braungelbe nicht mehr wahrnehmbar. Dabei war die Ablenkung sehr ungleichmässig. Die Fluorescenz wird in einem langen Streifen auseinander gezogen, der sich immer mehr verschmälert, woraus hervorgeht, dass die ablenkbaren Strahlen mehr central, also weniger diffus verlaufen



Wurde nun die erste Röhre aufs äusserste leergepumpt und mit reinem Wasserstoff gefüllt, so ergab sich bei gleicher Spannung ein verändertes Aussehen der erregten Fluorescenz.

Die hervorgerufene Fluorescenz war jetzt hauptsächlich grün, die schwach ablenkbare etwas gelblich. Nach kurzem Gebrauch zeigte sich ein immer mehr hervortretendes braungelb. Wurde die Röhre aufs neue leergepumpt und mit frischem Wasserstoff gefüllt, so zeigte sich die Fluorescenz wieder mehr grün. Doch genügten wenige Secunden Entladung, um die braungelbe Farbe wieder hervorzurufen.

Erst nach wochenlangem Behandeln einer Röhre mit reinem Wasserstoff und Entladungen gelang es mir, der gesamten von den Kanalstrahlen hervorgerufenen Fluorescenz die grüne Farbe zu erteilen.

Wurde dann der Wasserstoff ausgepumpt und wieder Luft eingelassen, so zeigte sich wieder die braungelbe Farbe. Bei einer anderen, allerdings weniger lange mit Wasserstoff behandelten Röhre blieb immer noch etwas gelbes Licht zurück.

Die zweite dauernd mit Luft gefüllte Röhre gestattete, die Verschiedenheit der hervorgerufenen Farben durch unmittelbare Vergleichung zu beurteilen.

Wurde die dritte, mit einem Quecksilbertropfen gefüllte Röhre nach möglichster Beseitigung der Gase leergepumpt und erwärmt, so füllte sie sich mit Quecksilberdampf, der nun die Gasentladung vermittelte. Es zeigte sich, dass die hier entstehenden Canalstrahlen eine Fluorescenz am Glase erregten, bei der grünes Licht überhaupt nicht zu bemerken war, sondern nur braunrote Fluorescenz von der durch Luft erregten deutlich unterschieden. Die elektrostatische Ablenkung war viel geringer als bei Luft und Wasserstoff und ebenfalls ganz ungleichmässig.

Bei der Beobachtung im Quecksilberdampf ist es vor allem notwendig, durch andauerndes Erhitzen und Durchschicken der Entladung zuvor die Gase so weit zu entfernen, dass die Entladung durch reinen Quecksilberdampf geht. Es hat indessen Schwierigkeiten, eine regelmässige Entladung, bei der die Kathodenstrahlen annähernd axial verlaufen, zu erhalten. Ich habe diese Versuche mit vier verschiedenen Röhren, zwei mit Kupferelektroden und zwei mit Aluminiumelektroden, durch-

führen können, die alle dasselbe Ergebnis hatten. Bei anderen habe ich eine regelmässige Entladung im Quecksilberdampf überhaupt nicht erhalten. Aber auch bei den brauchbaren Röhren gingen die regelmässigen Entladungen nur ganz kurze Zeit. Es schlugen sich dann nämlich auf der Kathode Quecksilberkügelchen nieder, von denen sich während der Entladung lebhaft Dampf entwickelte, der dann die Leitung des Stromes in ganz unregelmässiger Weise übernahm.

Wenn man die mit Wasserstoff, Luft und Quecksilberdampf gefüllten Röhren nebeneinander beobachtet, so ist der Unterschied der einzelnen Röhren sehr auffallend.

Um die eine Röhre mit reinem Sauerstoff zu füllen, habe ich auf den Rat von Hrn. Prof. Tafel ein Glasröhrchen mit pulverisirten und getrockneten Krystallen von Kaliumpermanganat gefüllt und an das Röhrensystem angeschmolzen. Durch längeres Erwärmen und Leerpumpen wurde die Substanz zunächst luftfrei gemacht und dann durch etwas höheres Erwärmen Sauerstoff daraus entwickelt. Die im Sauerstoff entwickelten Canalstrahlen riefen auf der Glaswand eine braune Fluorescenz hervor, bei der auch kein grünes Licht zu bemerken war und die der im Quecksilberdampf erregten am nächsten kam.

Natriumfreies Kaliglas, das von den Kathodenstrahlen zu blauer Fluorescenz erregt wird, fluorescirt auch mit schwachem blauem Licht in den in Wasserstoff erzeugten Canalstrahlen, dagegen nicht merklich in Canalstrahlen, die in Sauerstoff erzeugt sind.

Es würde voreilig sein, aus diesen Beobachtungen den Schluss zu ziehen, dass die in verschiedenen Gasen erzeugten Canalstrahlen selbst sehr verschieden sind. Denn zunächst ist offenbar die Absorption der Canalstrahlen in den verschiedenen Gasen sehr verschieden und in dem einen können andere Canalstrahlen absorbirt werden als im anderen. Dann ist es nicht unmöglich, dass chemische Wirkungen unter Beteiligung des Gasinhaltes der Röhre bei den Fluorescenzwirkungen mitspielen, die dann natürlich in verschiedenen Gasen verschieden ausfallen können.

Diese Versuche bedürfen noch der Ausdehnung und Ergänzung.

## § 3. Die elektrostatische Ablenkung der Canalstrahlen.

In meiner letzten Arbeit über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen habe ich Beobachtungen der magnetischen Ablenkung der Canalstrahlen mitgeteilt, deren Ergebnis war, dass auch bei constanter Spannung zwischen Anode und Kathode der Entladungsröhre eine ausserordentlich verschiedene Ablenkung der Canalstrahlen im magnetischen Felde erfolgte. Die Fluorescenz des Glases, welche von den Canalstrahlen erregt wird, wurde dabei ganz auseinander gezogen, während ein Maximum der Helligkeit des Fluorescenzlichtes deutlich unterscheidbar blieb und einer Ablenkung von bestimmter Grösse entsprach. Es zeigte sich ferner, dass die Fluorescenz des Glases mehr von den magnetisch ablenkbaren, während die des Gases vorzugsweise von wenig ablenkbaren erregt wurde. Dabei blieb ein centrales Bündel von Strahlen zurück, das keine beobachtbare magnetische Ablenkung zeigte.

In Verbindung mit gleichzeitigen Messungen der Elektroden-spannung und des Verhältnisses der von den Canalstrahlen hervorgerufenen Erwärmung zu der von ihnen transportirten Elektrizitätsmenge ergeben sich ausserordentlich verschiedene Werte des Verhältnisses von Masse zu Ladung, die in keinem Zusammenhang mit sonst bekannten Zahlen für diese Grösse standen.

Aus diesen Beobachtungen ging hervor, dass die positiven Elektronen bei der Entladung wahrscheinlich durch Abspaltung sehr verschiedener Mengen negativer Ionen zu einem so verschiedenen Verhältnis von Masse zu Ladung gebracht werden. Es blieb dabei noch die Möglichkeit offen, dass die positiven Elektronen auf ihrem Wege durch das Gas wieder negative Ionen aufnehmen und das erwähnte Verhältnis wieder vergrössern könnten.

Aufschluss über diese Frage war nun am besten durch Beobachtung der Elektroden-spannung in Verbindung mit der elektrostatischen Ablenkung zu erwarten.

Wenn auf ein elektrisches Teilchen von der Masse  $m$  und der Ladung  $e$  senkrecht zur Bewegungsrichtung eine elektrische Kraft  $F$  wirkt, so wird, nachdem das Teilchen mit der Ge-

schwindigkeit  $v_0$  die Strecke  $x$  zurückgelegt hat, eine rechtwinklige Ablenkung

$$y = \frac{F e x^2}{2 v_0^2 m}$$

eintreten. Ist das Teilchen von einer Potentialdifferenz  $V$  in Bewegung gesetzt, so ist

$$\frac{m}{2} v_0^2 = e V.$$

Hieraus folgt

$$\frac{F}{V} = \frac{4 y}{x^2}.$$

Bewegt sich das Teilchen auf der Strecke  $x$  im elektrostatischen Felde und nach dem Austritt aus diesem noch um die Strecke  $b$  weiter, so ist für  $x^2$  zu setzen

$$x^2 + 2 b x, \text{ also } \frac{F}{V} = \frac{4 y}{x^2 + 2 b x}.$$

Die zur Untersuchung benutzte Röhre zeigt beistehende Skizze (Fig. 5). Die Anode  $A$  besteht aus einem Aluminiumscheibchen, die Kathode  $K$  aus einer Kupferscheibe, deren Rand dicht an die Innenwand der 3 cm weiten Röhre anliegt. Sie hat in der Mitte eine Öffnung von 2 mm Durchmesser. Unmittelbar hinter der Kathode verengert sich die Röhre auf 1 cm Weite und hier sind zwei 5 cm lange parallele Aluminiumstreifen  $a$ , deren Abstand  $l = 5$  mm beträgt, eingeschmolzen. Hinter diesen Streifen erweitert sich die Röhre wieder zu ihrem früheren Durchmesser. Der Abstand  $b$  der Enden der Aluminiumstreifen von der Bodenwand der Röhre beträgt 5 cm.

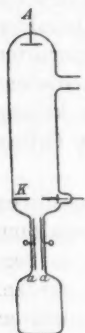


Fig. 5.

Nennen wir  $V_1$  die Potentialdifferenz der beiden Streifen  $a$ , so ist  $V_1 = Fl$  und wir haben

$$\frac{V_1}{V} = \frac{4 y l}{x^2 + 2 b x} = 0,0267 \cdot y \text{ cm.}$$

Die Spannung zwischen Anode und Kathode wurde mit einem Siemens'schen Spannungsmesser nach W. Thomson (bis 15000 Volt) gemessen. Die Spannung der Aluminiumstreifen  $a$  für die elektrostatische Ablenkung wurde für niedrigere Spannungen einem Hochspannungsaccumulator, für höhere einem

Schuckert'schen Hochspannungsdynamo (bis 4000 Volt) entnommen.

Die Beobachtung ergab zunächst das schon früher von mir festgestellte, dem Verhalten bei der magnetischen Ablenkung analoge Ergebnis einer ganz ungleichmässigen elektrostatischen Ablenkung.

Und zwar konnte festgestellt werden, dass die Strahlen, deren Ablenkung nicht mit Sicherheit zu beobachten war, auf dem Glase eine mehr bräunliche, die abgelenkten eine mehr grünliche Fluoreszenz hervorriefen.

Unter den abgelenkten wurde das Maximum der Fluoreszenz um ca. 1 cm abgelenkt für

$$V_1 = 200 \text{ Volt, } V = 8000 \text{ Volt}$$

und für

$$V_1 = 400 \text{ Volt, } V = 12000 \text{ Volt,}$$

woraus sich

$$\frac{V_1}{V} = 0,025 \text{ bez. } 0,033 \text{ ergibt.}$$

Es stimmt dies mit der aus  $y = 1 \text{ cm}$  folgenden Zahl

$$0,0267$$

besser überein als man nach der Unsicherheit der Beobachtungen erwarten sollte.

Die bräunliche Fluoreszenz wurde bei  $V = 15000 \text{ Volt}$   $V_1 = 3500 \text{ Volt}$  nicht merklich abgelenkt. Setzen wir  $y = 0,2 \text{ cm}$ , so haben wir:

$$\frac{V_1}{V} = 0,23, \text{ während } \frac{4 y l}{x^2 + 2 b x} = 0,0053 \text{ folgt.}$$

Die einzige Deutung dieses Ergebnisses ist die, dass die wenig ablenkbaren Strahlen zuerst ein kleineres Verhältnis von Masse zu Ladung besessen und dann auf ihrem Wege wieder negative Elektronen aufgenommen haben. Dann muss natürlich die elektrostatische Ablenkung zu klein ausfallen. Wollte man dagegen annehmen, dass nicht alle Canalstrahlen von dem ganzen Potentialgefälle zwischen Anode und Kathode angetrieben werden, so müssten diese eine stärkere elektrostatische Ablenkung zeigen als die am meisten abgelenkten.

#### § 4. Beschleunigung der Canalstrahlen.

Hr. Des Coudres<sup>1)</sup> hat zuerst gezeigt, dass Kathodenstrahlen, die aus einem Lenard'schen Fenster herausgelassen werden, durch elektrische Kräfte beschleunigt oder verzögert werden können. Dann hat Hr. Kaufmann<sup>2)</sup> eine Anordnung benutzt, um die Kathodenstrahlen in der Röhre selbst zu beschleunigen oder zu verzögern.

Eine ähnliche Vorrichtung habe ich angewandt, um auch die Canalstrahlen in ihrer Geschwindigkeit zu ändern.

Eine Kupferelektrode *K* (Fig. 6) hatte eine Durchbohrung von 2 mm Durchmesser. Ihr stand ein unten geschlossener

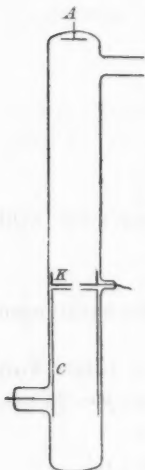


Fig. 6.

Kupfercylinder *C* gegenüber, dessen Bodenfläche ebenfalls eine Durchbohrung von 2 mm Durchmesser hatte. Der Abstand der Elektrode von dem Kupfercylinder betrug 1 mm. Auf der anderen Seite war der Kupfercylinder offen. Er konnte durch einen nach aussen führenden Draht auf eine hohe Spannung gebracht werden. Die Kupferelektrode war zur Erde abgeleitet. Wurde nun die Entladung durchgeleitet, während sie Kathode war, so traten die Canalstrahlen durch die beiden Oeffnungen ein und erregten auf der Glaswand Fluoreszenzlicht. Wurde nun mittels einer Hochspannungsmaschine der Kupfercylinder auf ein Potential von  $-3800$  Volt geladen, so wurde das Fluoreszenzlicht merklich heller, bei einem Potential von  $+3800$  Volt dunkler, ein Resultat, das aus den sonstigen Eigenschaften der Canalstrahlen vorauszusehen war.

#### § 5. Gleichzeitige magnetische und elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen.

Die ungleichmässige elektrostatische Ablenkung bei constanter Spannung hatte die Schlussfolgerung bedingt, dass das

1) Th. Des Coudres, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 3. p. 17. 1898.

2) W. Kaufmann, Wied. Ann. 65. p. 431. 1898.

Verhältnis von Masse zu Ladung bei den Canalstrahlen nicht dauernd dasselbe, sondern auf ihrem Wege Veränderungen unterworfen sei und zwar in dem Sinne, dass bei einem Teil der Strahlen sich dieses Verhältnis vergrößert. Die Verschiedenheit der von den Canalstrahlen auf dem Glase bei verschiedener Gasfüllung erregten Fluorescenz liess es ausserdem als möglich erscheinen, dass sich doch auch Unterschiede im Verhältnis von Masse zu Ladung bei verschiedener Gasfüllung zeigten.

Das einzige Mittel, um bei einem Gemisch von Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit und verschiedenen Werten des Verhältnisses von Masse zu Ladung die einzelnen Werte zu messen, ist die Beobachtung der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung.

Recht bequem für diesen Zweck ist die Anordnung von Kaufmann<sup>1)</sup>, die elektrostatische Ablenkung senkrecht auf der magnetischen erfolgen zu lassen.

Die elektrostatische Ablenkung ist, wie wir eben gesehen haben:

$$y_e = \frac{V_1 (x_e^2 + 2 b x_e)}{l} \frac{e}{2 v_0^2 m}.$$

Erfolgt die magnetische Ablenkung im homogenen Felde von der Stärke  $H$ , so ist sie auf der Strecke  $x_m$

$$y_m = \frac{1}{2} \frac{x_m^2 H}{v_0} \frac{e}{m}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{y_m}{y_e} = \frac{x_m^2 H l}{(x_e^2 + 2 b x_e) V_1} v_0$$

und

$$\frac{e}{m} = \frac{2 y_m^2 V_1 (x_e^2 + 2 b x_e)}{y_e l H^2 x_m^4},$$

$$v_0 = \frac{y_m (x_e^2 + 2 b x_e) V_1}{y_e x_m^2 H l}.$$

Wenn in den Strahlen das Verhältnis  $m/e$  und die Geschwindigkeit  $v_0$  sich stetig ändern, so muss bei gleichzeitiger magnetischer und elektrostatischer Ablenkung der Fluoreszenzfleck der Strahlen in eine stetige Curve auseinandergezogen werden.

Sind sowohl  $y_m$  als auch  $y_e$  von Null verschieden, so muss

1) W. Kaufmann, K. Ges. der Wiss. z. Göttingen, 8. Nov. 1901.

diese Curve bei constanten Werten von  $v_0$  in eine gerade Linie, bei constanten Werten von  $m/e$  in eine Parabel übergehen.

Für diese Beobachtungen diente die Röhre Fig. 7.  $K$  ist ein Eisencylinder von 3 cm Länge mit einer Durchbohrung

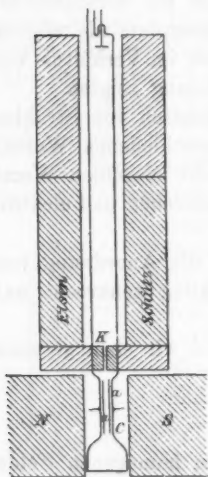


Fig. 7.

von 2 mm.  $a, a$  sind Aluminiumstreifen von 6 cm Länge und 5 mm Breite in einem Abstand von 5,5 mm. Die Endfläche der Glasröhre war möglichst eben und in einer Entfernung von 5 cm von den Enden der Streifen  $a$ . Die Röhre wurde in die früher beschriebene eiserne Schutzhülle geschoben und die Polschuhe des Elektromagneten so gewählt, dass das Feld möglichst homogen war, was mit Hilfe einer Wismutspirale geprüft wurde. Die magnetischen Kraftlinien ebenso wie die elektrischen bei Ladung der Streifen  $a$  liefen horizontal.

Daher erfolgte die elektrostatische Ablenkung horizontal, die magnetische vertical. Gegen die ebene Endfläche der Röhre, deren Durchmesser 5 cm

betrug, wurde eine Glasplatte gelegt, auf der durch schwarze Seidenfäden in Abständen von 2 mm ein Coordinatennetz ausgespannt war. Jeder fünfte Faden war doppelt genommen, sodass auch im Dunkeln bei schwacher Fluorescenz die Lage des von den Canalstrahlen erzeugten Streifens auf dem Coordinatennetz sichtbar war.

Besondere Sorgfalt wurde dann auf die Herstellung reiner Gase zur Füllung verwendet.

Bei dem zuerst verwandten Wasserstoff wurde der Fluoreszenzfleck bei einer Spannung von 30000 Volt in einen ziemlich geraden, gegen die Horizontale geneigten, Streifen ausgezogen, wenn das magnetische Feld 600 C.G.S., die elektrische Potentialdifferenz 400 Volt betrug.<sup>1)</sup>

1) Es zeigte sich auch eine äusserst schwache Fluorescenz von Strahlen, die sehr wenig nach der entgegengesetzten Seite abgelenkt wurden, wegen des grossen Verhältnisses von Masse zu Ladung aber keine Kathodenstrahlen sein können.



Für die noch sichtbaren Enden betrug

$$y_m = 2,2 \text{ cm,}$$

$$y_s = 1,2 \text{ cm.}$$

Aus der geradlinigen Ablenkung folgt zunächst, dass der Wert von  $v_0$  für alle überhaupt abgelenkten Strahlen annähernd constant ist. Dagegen muss  $m/e$  variabel sein und zwar muss es um so grösser sein, je kleiner  $y_m$ .

Der centrale Fluoreszenzfleck, der gewöhnlich eine etwas gelblichere Farbe hat, und von den Strahlen herrührt, die auch das Gas am stärksten zur Fluorescenz erregen, wird weder magnetisch noch elektrostatisch nennenswert abgelenkt. Die geringen vorhandenen Ablenkungen sind nicht mit Sicherheit messbar. Sie sind übrigens erst bei sehr viel stärkeren Feldern wahrzunehmen, bei einem magnetischen Feld von 2000 C.G.S., bei einer elektrostatischen Spannungsdifferenz von 800 Volt. Bei einem so starken magnetischen Felde werden die am meisten ablenkbaren Canalstrahlen direct senkrecht zu ihrer ursprünglichen Fortpflanzungsrichtung gestellt. Der Fluoreszenzstreif zieht sich dann über die ganze Glaswand der Erweiterung der Röhre bis zur Verengung  $C$  hin.

Aus den obigen Zahlen folgt für die am meisten ablenkbaren Strahlen

$$\frac{e}{m} = 7545$$

bei einer Spannung von 30000 Volt.

Die Geschwindigkeit ergibt sich für diese Strahlen

$$v_0 = 1,5 \cdot 10^8 \text{ cm/sec.}$$

In meiner letzten Arbeit hatte ich für die am meisten ablenkbaren Strahlen in Wasserstoff gefunden

$$\frac{e}{m} = 36000$$

bei einer Spannung von 9000 Volt.

Der Wert von  $e/m$  für Wasserstoff, wie er aus den Messungen der elektrolytischen Abscheidung folgt, ist rund 10000.

Ein Wasserstoffion erhält von einem Felde, dessen Spannungsdifferenz  $V = 30000$  Volt beträgt, eine Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2 V \frac{e}{m}} = \sqrt{6 \cdot 10^{16}} = 2,4 \cdot 10^8.$$

Die aus der elektrostatischen und magnetischen Ablenkung gefundenen Zahlen für  $e/m$  sind erheblich kleiner als die früher bei niedrigerer Spannung beobachteten. Die ersteren kommen nahe an den für das Wasserstoffion geltenden Wert heran. Auch die Werte der Geschwindigkeiten stimmen in der Grössenordnung überein. Erinnern wir uns an die Zahlen, durch welche Entladungsspannung und elektrostatische Ablenkung miteinander verglichen wurden und dass die am meisten abgelenkten eine so grosse Ablenkung besaßen, als einem unverändert weiterfliegenden Teilchen entsprach. Hierdurch könnte man leicht zu der Vermutung geführt werden, dass die Canalstrahlen die Wasserstoffionen selbst sind, die sich auf ihrer Bahn zum Teil wieder neutralisiren und nur in den am meisten ablenkbaren unverändert geblieben sind.

Obwohl nun auch die Verschiedenheiten in der erregten Fluorescenz auf Einfluss der chemischen Natur des Gases hinweisen, ist doch die Annahme, dass die Canalstrahlen die Gasionen selbst sind, zunächst nicht begründet.

Erstens sind die Beobachtungen der am meisten abgelenkten Strahlen insofern unsicher, als die Grenze immer ziemlich verwaschen ist und natürlich immer noch die Möglichkeit vorliegt, dass noch ablenkbarere Strahlen vorhanden sind, die sich der Wahrnehmung entziehen. Vor allem müsste dann aber bei verschiedener Gasfüllung für die Grenzstrahlen wenigstens annähernd das Moleculargewicht der Gase herauskommen. Dies ist aber durchaus nicht der Fall.

Bei Füllung mit Luft war die grösste elektrostatische Ablenkung wie bei Wasserstoff 1,2 mm. Die grösste magnetische bei einem Felde von 600 C.G.S. 1,5 mm bei 45000 Volt.

Hieraus würde

$$\frac{e}{m} = 3570$$

folgen.

Bei Luft war der Fluorescenzstreif nicht ganz geradlinig, sondern in eine Curve auseinandergezogen, deren concave Seite

nach der Richtung der elektrostatischen Ablenkungen zu lag. Es ist hier also  $v_0$  nicht constant, sondern wird mit zunehmender Ablenkung etwas kleiner.

Bei der Füllung mit reinem Sauerstoff aus Kaliumpermanganat erhielt ich wieder einen geraden Streifen, und zwar war das Maximum der Ablenkung für

$$H = 600 \text{ C.G.S.} \quad y_m = 2,5,$$

$$V_1 = 400 \text{ Volt} \quad y_e = 1,2,$$

$$H = 300 \text{ C.G.S.} \quad y_m = 1,1,$$

$$y_e = 1,2.$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{e}{m} = 9800$$

$$\text{und} \quad = 7500,$$

Werte, die wieder mit den für Wasserstoff gefundenen übereinstimmen.

Allerdings war die Fluorescenz der stärker ablenkbaren schon in Luft viel schwächer als in Wasserstoff. Bei Sauerstoff war sie noch schwächer und nur im ganz verdunkelten Zimmer beobachtbar.

Die Möglichkeit, dass immer noch Wasserstoffreste sich in den Röhren befunden haben mögen, welche Veranlassung zu diesen stärker ablenkbaren Canalstrahlen geben, ist nicht mit Sicherheit auszuschliessen. Ich habe zwar alle mögliche Sorgfalt auf Austrocknen verwandt, die Phosphorsäuregefässe während der Entladung durch Barometerverschlüsse ausgeschaltet, damit nicht etwa Spuren der sich zu diesen Gefässen fortsetzenden Entladung dort Zersetzung des mit der Phosphorsäure verbundenen Wassers vornehmen konnten; ob aber nicht schliesslich doch geringe Mengen Wasserstoff übrig bleiben, ist schwer festzustellen.

Eine Weiterführung dieser Versuche unter Anwendung sehr reiner Gase ist für die Klarstellung dieser Verhältnisse ebenso wie für die der Fluorescenzfarben erforderlich.

Mit Sicherheit lässt sich dagegen die Schlussfolgerung ziehen, dass die geringe Ablenkbarkeit eines Theiles der Canalstrahlen auf Aenderung des Verhältnisses von Masse zu Ladung, die sie auf ihrem Wege erleiden, zurückzuführen ist.

Damit ist es dann aber auch sichergestellt, dass ein Teil der Canalstrahlen, wenn nicht alle, aus dem Gasinhalt der Röhre stammen. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass im äussersten Vacuum die Canalstrahlen fehlen.

Nun sind in einer Röhre von 200 ccm Rauminhalt bei einem Druck von 0,01 mm

$$3,4 \cdot 10^{-6} \text{ gr Luft}$$

enthalten.

Nehmen wir nun selbst den grössten Wert von  $e/m = 10\,000$  an, so würde bei einem Strom von  $10^{-4}$  Amp.

$$m = 10^{-10} \text{ gr pro sec}$$

die in den Canalstrahlen transportirte Masse sein, wenn diese 10 Proc. des Stromes ausmachen.

In Wirklichkeit wird sie noch erheblich grösser sein, weil für den grössten Teil  $e/m$  viel kleiner ist.

In 10 Stunden würde aber nach dieser Berechnung die von den Canalstrahlen transportirte Masse

$$3,6 \cdot 10^{-6}$$

sein, also den gesamten Gasinhalt übertreffen.

Da nun Entladungsröhren unter Umständen sehr viel länger betrieben werden, so müssen die Canalstrahlen sich immer wieder zu neutralem Gas regeneriren und es wird ein fortwährender Kreislauf während der Entladung stattfinden.

Würzburg, Physik. Institut, März 1902.

(Eingegangen 27. März 1902.)

### 3. Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. Beitrag zur Theorie der Lösungen; von J. Traube.

#### 1. Geschichtliches.

Nach den Anschauungen von Andrews ist die kritische Temperatur die Grenztemperatur, oberhalb deren ein Stoff nur im gasförmigen Zustande fortbestehen kann. Es ist die Temperatur, bei welcher Flüssigkeit und Gas gleiche Dichte erlangen. Ob bei der kritischen Temperatur Gas- und Flüssigkeitszustand nebeneinander bestehen, oder ob die Materie sich in einem besonderen Zwischenzustande befindet, lässt Andrews unentschieden.

Mit dieser einfachen Auffassung von Andrews standen anscheinend gewisse Versuche im Widerspruch, welche Ramsay<sup>1)</sup> im Jahre 1880 anstellte.

Der interessanteste dieser Versuche ist der folgende.

Zwei geschlossene cylindrische Röhrchen sind in ihrer Längsrichtung durch eine enge Röhre miteinander verbunden. Die Röhren sind vertical gestellt, und die *untere* ist zum Teil angefüllt mit Flüssigkeiten, wie Methylformiat, Schwefelkohlenstoff etc. Das Röhrsystem wird gleichmässig erhitzt, einige Grade bis über die Temperatur hinaus, bei welcher der Meniscus verschwindet. Kühlt man alsdann ab, so erfolgt eine teilweise Condensation nur dann in dem *oberen* Cylinder, wenn die Erhitzung oberhalb der kritischen Temperatur längere Zeit, etwa eine halbe Stunde lang, stattgefunden hatte, oder die kritische Temperatur erheblich überschritten war. Anderenfalls beobachtet man eine Ansammlung von Flüssigkeit nur in dem unteren Behälter. Diesem Befunde entsprechend, wurden bei scheinbarer Homogenität oberhalb der kritischen Temperatur Verschiedenheiten der Lichtbrechung festgestellt.

1) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30. p. 323. 1880; 31. p. 194. 1880/1881.

Ramsay weist ferner hin auf die Nebelbildung, sowie auf die Streifen- und Schlierenbildung, welche nach Verschwinden des Meniscus eintritt und für einen Diffusionsvorgang oberhalb der kritischen Temperatur zu sprechen scheint. Für einen solchen Diffusionsvorgang sprach auch ein Versuch, welcher in Anlehnung an ähnliche von Hannay und Hogarth<sup>1)</sup> ausgeführte Versuche angestellt wurden. Wenn man eine mit Eosin gefärbte Flüssigkeit oberhalb der kritischen Temperatur erhitzte, so trat die für die Lösung von Eosin in einer Flüssigkeit so charakteristische Fluorescenz im Dampfraume erst allmählich ein, entsprechend der zunehmenden Diffusion.

Ramsay führte diesen Diffusionsvorgang auf eine Hypothese zurück, welche von de Heen<sup>2)</sup> bereits im Jahre 1879 ausgesprochen war.

Die Flüssigkeitsteilchen bestehen aus complexen Moleculen, die der Gase meist aus einfachen. Je nach der Menge Flüssigkeit, die man in das Rohr eingefüllt hatte, kann nun der Fall eintreten, dass sich in dem auf die kritische Temperatur und darüber erhitzten Röhrchen nur Gasteilchen, oder nur Flüssigkeitsteilchen, oder eine Mischung beider vorfindet. Die allmählichen Diffusionsvorgänge wären hiernach auf eine zunehmende Dissociation der associirten Flüssigkeitsteilchen zurückzuführen.

Es ist bekannt, dass Ramsay infolge seiner späteren Arbeiten mit Young und Shields diese Hypothese in seiner Allgemeinheit nicht mehr aufrecht erhielt.

Jamin<sup>3)</sup> stellt sich im Jahre 1883 auf einen ähnlichen Standpunkt, wie Ramsay. Er hält gleich Ramsay die kritische Temperatur für eine Temperatur gleicher Dichte der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes, folgert aber aus gewissen Versuchen von Caillietet und Colardeau, sowie aus der Schlierenbildung nach Verschwinden des Meniscus, dass auch oberhalb dieser Temperatur ein Diffusionsvorgang stattfinden müsse.

1) J. B. Hannay u. J. Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30. p. 179 u. 478. 1880.

2) Nach privaten Mittheilungen in den Bull. de l'Acad. Belg. 6. Mai 1879.

3) I. Jamin, Compt. rend. 96. p. 1448. 1883.

Cailletet und Colardeau zeigen<sup>1)</sup>, dass beim Erhitzen einer Lösung von Jod in Kohlensäure auf die Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet, der Dampfraum zunächst völlig farblos bleibt, sofern man die Temperatur nicht zu hoch steigert.<sup>2)</sup> Das Absorptionsspectrum entspricht demjenigen einer Auflösung von Jod in flüssiger Kohlensäure.

In einem O-Rohre befindet sich unten etwas Schwefelsäure, und darüber in dem einen Schenkel flüssige Kohlensäure. Beim Erhitzen über die kritische Temperatur gelingt es nicht, selbst wenn man dieselbe um mehrere Grade überschreitet, den Niveauunterschied der Schwefelsäure völlig zum Verschwinden zu bringen — ein Beweis, dass die Dichte der Kohlensäure in beiden Schenkeln verschieden sein muss.

Cailletet und Colardeau füllten ferner ein Rohr mit wachsenden Mengen von Kohlensäure, und bestimmten die Maximalspannungen des Dampfes unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur in der Abhängigkeit von der Temperatur. Sie fanden, dass der Verlauf der Curven oberhalb  $31^{\circ}$  abhing von der Menge Kohlensäure, welche sich im Rohre befand, und sich um so mehr der Curve der maximalen Dampfspannung unterhalb  $31^{\circ}$  näherte, je grösser die Kohlensäuremenge im Rohre war. Nach der Theorie von Andrews müsste die Dampfspannungcurve oberhalb der kritischen Temperatur unabhängig sein von der Menge der flüssigen Kohlensäure und stets in demselben Punkte der Anfangscurve einsetzen. Ist dagegen die Substanz in der Röhre oberhalb jener Temperatur nicht homogen, sondern findet, um einen Ausdruck de Heen's zu gebrauchen, eine fortgesetzte „innere Verdampfung“ statt, dann bleibt der Dampf bis zum vollständigen Verschwinden der Flüssigkeitsmoleküle gesättigt, und der Richtungswechsel der Curve für tiefere Temperaturen tritt in einem um so höheren Temperaturpunkte ein, je grösser die Flüssigkeitsmenge im Rohre war.

Cailletet und Colardeau schliessen aus ihren Versuchen, dass die Flüssigkeit bei der Temperatur, welche dem

1) L. Cailletet u. E. Colardeau, Ann. de Chim. et Phys. (6) 18. p. 269. 1889.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 282. 1901. Hagenbach beobachtete ein gleiches bei Lösungen von Jodsalzen in schwefliger Säure.



Verschwinden des Meniscus entspricht, noch nicht völlig verdampft ist; dass die Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe bei dieser Temperatur verschieden sei, und sie definiren diese Temperatur als diejenige Temperatur, bei welcher Flüssigkeits- und Gasteilchen die Fähigkeit erlangen, sich in allen Verhältnissen ineinander zu lösen.

Es ist um so bemerkenswerter, dass Cailletet sich im Jahre 1889 auf diesen Standpunkt stellt, als er es war, welcher im Jahre 1886 in einer gemeinsam mit Mathias<sup>1)</sup> ausgeführten Arbeit durch Bestimmung der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf (Kohlensäure, Aethylen etc.) gezeigt hatte, dass die Curven, welche den Dichten von Flüssigkeit und Dampf in der Abhängigkeit von der Temperatur entsprechen, sich — scheinbar — im kritischen Punkte schneiden.

Battelli<sup>2)</sup> erhitzte in einem Apparate, welcher aus zwei durch ein enges Rohr Uförmig verbundenen Glasbehältern bestand, Aether bis über die kritische Temperatur. Fand sich der Aether beim Erhitzen nur in dem einen der beiden Behälter, so condensirte derselbe sich auch beim Abkühlen auf die kritische Temperatur wieder in demselben Behälter, sofern nicht eine längere Zeit über die kritische Temperatur erhitzt, oder die kritische Temperatur um eine grössere Anzahl Grade überschritten war. Dieser dem Versuche von Ramsay analoge Versuch wurde später mit gleichem Erfolge im einfachen U-Rohre von de Heen wiederholt.

Da Battelli auch die wesentlichsten Versuche von Cailletet und Colardeau bestätigt fand, so gelangte er zu ähnlichen Folgerungen und führte den Diffusionsvorgang oberhalb der kritischen Temperatur, wie Ramsay auf einen Zerfall complexer in einfache Moleküle zurück.

Ph. A. Guye<sup>3)</sup> beschrieb unter anderem die folgenden bemerkenswerten Versuche:

Guye erhitzt in einem geraden geschlossenen Rohre Kohlensäure über die kritische Temperatur und kühlt nach mehrmaligem Umwenden des Rohres dasselbe ab, bis der

1) L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de Phys. (II) 5. p. 549. 1886.

2) A. Battelli, Ann. de Chim. et Phys. (6) 29. p. 400. 1893.

3) Ph. A. Guye, Compt. rend. 116. p. 1289. 1893.



Meniscus erscheint. Der Stand der Flüssigkeit (l'état final) wird alsdann bestimmt.

Wird nun andererseits in demselben Rohre dieselbe Flüssigkeit von  $20^{\circ}$  allmählich auf  $31^{\circ}$  erhitzt, ohne dass man das Rohr bewegt, so ist der Stand der Flüssigkeit ein anderer. Der Unterschied von dem Endzustande ist derart, dass die Flüssigkeit dichter, der Dampf weniger dicht erscheint, und kann mehrere Centimeter betragen. Dieser Unterschied ist bis mehrere Grade unterhalb der kritischen Temperatur noch nachweisbar. Bei genauer Einhaltung der Temperatur ändert sich das Flüssigkeitsniveau mit der Zeit und scheint nach längerer Zeit (mehr als einer Woche) dem Niveau, welches dem Endzustande entspricht, zuzustreben.

Die grössten Verdienste zur Entscheidung der vorliegenden Frage haben sich unzweifelhaft die Herren de Heen<sup>1)</sup> und Dwelshauvers-Dery<sup>2)</sup> in Lüttich erworben.

de Heen geht von folgenden Betrachtungen aus:

Wenn man zwei Röhren so weit mit einer Flüssigkeit, wie Kohlensäure, füllt, dass bei der kritischen Temperatur der Meniscus bei der einen Röhre am oberen, bei der anderen am unteren Ende der Röhre verschwindet, so wird dem gesättigten Dampfe in der Röhre im ersteren Falle bei demselben Drucke<sup>3)</sup> eine wesentlich grössere Dichte zukommen, als im letzteren. Bei mittleren Füllungen der Röhren mit Flüssigkeit wird die Dichte des Dampfes die verschiedensten Werte annehmen, welche innerhalb jener Grenzdichten liegen.

Diese Betrachtung führt de Heen zu dem Schlusse, dass die übliche Auffassung falsch sei, wonach nur eine kritische Dichte bestehe, dass es vielmehr bei der kritischen Temperatur

1) P. de Heen, Bull. de l'Acad. Belg. (3) 24. p. 96. 1892; La Chaleur, Lüttich, bei Charles Desoer, p. 266 ff. 1894; Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase, Nr. 7, 8 u. 9. p. 1. 1898; Les Légendes du point critique, Lüttich, bei La Meuse, 1901; ebenso l. c. Les derniers Mésaventures du point critique. 1901; P. de Heen u. F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. de l'Acad. Belg. (3) 28. p. 46. 1894.

2) F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 30. p. 570. 1895; 31. p. 277. 1896.

3) P. de Heen, Bull. de l'Acad. Belg. (3) 24. p. 268. 1892.

unendlich viele kritische Dichten gäbe, von denen drei Dichten besonders charakteristisch seien. Die experimentelle Bestimmung der Dichten in einem Rohre, in welchem der Meniscus 1. am unteren, 2. am oberen Rohrende verschwand, führten für flüssige Kohlensäure zu dem Verhältniss der Dichten 1 : 2,16.

De Heen<sup>1)</sup> weist ferner nach, dass man bei der Interpretation der Isothermen Amagat's u. a. für den kritischen Punkt sehr willkürlich vorgegangen ist.

Aus den Isothermen Amagat's für Kohlensäure und Aether berechnet de Heen für den kritischen Punkt als Verhältniss der Dichten von gesättigtem Dampfe und Flüssigkeit 1 : 2,17 bez. 1 : 1,98.

Am bemerkenswertesten sind die experimentellen Ergebnisse, zu denen die gemeinsam mit Dwelshauvers-Dery ausgeführten Dichtebestimmungen der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen<sup>2)</sup> geführt haben.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus zwei in einem Temperaturbade befindlichen Cylindern, die durch einen Hahn in und ausser Verbindung gebracht werden können, und die andererseits durch Tauchkolben geschlossen werden, deren Verschiebung mit Hilfe einer Schraubvorrichtung eine beliebige Veränderung der Volumina der beiden Cylinder unter Constanthaltung des Gesamtvolumens beider gestattete. Die weiteren Einrichtungen sind so getroffen, dass man das Volumen der beiden Cylinder bei jeder Stellung der Kolben genau bestimmen kann, und ebenso die Flüssigkeits- oder Dampfmenge, welche sich nach Schliessen des Verbindungshahnes in jedem der Cylinder befindet, getrennt feststellen kann.

Die Kolben werden nun so eingestellt, dass es für verschiedene Temperaturen unterhalb der kritischen möglich war, die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe gesondert zu bestimmen. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes sorgten die Beobachter durch wiederholtes Oeffnen des Verbindungshahnes für einen Ausgleich von Druck und Temperatur, und bestimmten die Dichten im unteren und oberen Behälter.

1) P. de Heen, Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase, l. c. p. 2.

2) l. c. p. 4.

Aus den Tabellen de Heen's seien einige Zahlen (aus 3 Versuchsreihen mit Kohlensäure) wiedergegeben:

Tempera- tur in C.°	Dichte,		Dichte,		Dichte,	
	Flüss.	Dampf	Flüss.	Dampf	Flüss.	Dampf
10	0,865	0,133	0,865	0,133	0,865	0,133
14	0,840	0,155	0,835	0,155	0,835	0,160
22	0,755	0,215	0,768	0,219	0,755	0,233
28	0,540	0,268	0,680	0,280	0,662	0,290
30	0,408	0,288	0,602	0,300	0,630	0,310
31,4	<b>0,390</b>	<b>0,300</b>	<b>0,482</b>	<b>0,320</b>	<b>0,605</b>	<b>0,320</b>
40	0,370	0,310	0,430	0,350	0,500	0,388
50	0,345	0,315	0,410	0,370	0,440	0,412
	Mittlere Dichte		Mittlere Dichte		Mittlere Dichte	
60	0,325		0,385		0,480	

Die Ergebnisse dieser Versuche sind sehr bemerkenswert. Während bei 10° das Verhältnis der Dichten von Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe durchaus constant ist, zeigen sich schon bei etwas höheren Temperaturen merkliche Abweichungen, die einige Grade *unterhalb* der kritischen Temperatur so erheblich werden, dass man hier *für dieselbe Temperatur die Existenz verschiedener Dichten sowohl der Flüssigkeit wie des gesättigten Dampfes annehmen muss*. Die Unabhängigkeit der Dichte und maximalen Spannung der gesättigten Dämpfe von der Menge der Flüssigkeit ist hier nicht mehr vorhanden.<sup>1)</sup>

*Bei der kritischen Temperatur können Dampf und Flüssigkeit sehr verschiedene Dichten haben.* Die mittleren Grenzdichten entsprechen den Röhren, die ausschliesslich Dampf und ausschliesslich Flüssigkeit enthalten. Diese Grenzdichten berechnen sich auch auf diesem Wege = 1:2,15, sodass man annähernd die kritische Dichte der Flüssigkeit doppelt so gross als die kritische Dichte des Dampfes annehmen kann.

Auch noch *oberhalb* der kritischen Temperatur zeigen sich dieselben Unterschiede, und erst gegen 60° wird im allgemeinen die Masse in allen Teilen der Röhren homogen.

De Heen und Dwelshauvers-Dery gelangen auf Grund dieser und anderer Versuche zu den folgenden Annahmen:

1) Vgl. auch O. Grimaldi, Rend. Acc. di Roma (5) 1. p. 79. 1892; Beibl. 16. p. 347. 1892.

Die kritische Temperatur ist eine *Umwandlungstemperatur* (température de transformation), bei welcher die *complexen* Flüssigkeitsmoleküle (les molécules liquidogéniques) sich in jedem Verhältnisse mit den *einfachen* Dampfmoecülen (molécules gazogéniques) mischen können. Der bereits unterhalb der kritischen Temperatur beginnende Zerfall der complexen Flüssigkeitsmoleküle dauert in Form einer „inneren Verdampfung“ *oberhalb* der kritischen Temperatur in einer bestimmten Temperaturperiode fort, welche als: *Kritische Periode* bezeichnet wird und in welcher der Stoff sich im „pseudogasförmigen“ Zustande befindet. Erst oberhalb einer zweiten, weit höher gelegenen charakteristischen Temperatur (température de dissociation physique) ist der Zerfall in Gasteilchen ein vollständiger. Graphisch ist der pseudogasförmige Zustand gekennzeichnet durch die bekannte Biegung der Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes.

Der Dampf enthält auch schon unterhalb der kritischen Temperatur Flüssigkeitsmoleküle, wie die Flüssigkeit Dampfmoecüle. Einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke entspricht ein bestimmtes Verhältniß von Flüssigkeit zu Dampfmoecülen.

Oberhalb der kritischen Temperatur können sich Dampf und Flüssigkeitsmoleküle in jedem Verhältnisse mischen.

In einem Rohre mit Flüssigkeit, welches ohne Schütteln eben über die kritische Temperatur erhitzt wurde, sind drei Zonen zu unterscheiden:

1. Eine untere, in welcher ein vorwiegend aus complexen Flüssigkeitsmolekülen bestehendes Fluidum sich befindet.
2. Eine obere, welche vorwiegend einfache Dampfmoecüle enthält und sich durch wesentlich geringere Dichte auszeichnet, als die untere.
3. Eine Uebergangszone, dort wo der Meniscus verschwunden ist; infolge von Diffusion besteht hier eine innige Mischung der beiden Molecularten. Bei der Bewegung der Röhre von rechts nach links sieht man deutlich die beiden Grenzflächen dieser Zone. Auch ist für diese Zone die Breite des Nebelbandes charakteristisch, welches eintritt, bevor beim Abkühlen der Meniscus sichtbar wird.

Dieses Nebelband wird um so breiter, entsprechend der Zunahme des Diffusionsvorganges, je grösser die Temperaturerhöhung war, um welche man die kritische Temperatur überschritten hatte; der Nebel erfüllt schliesslich die ganze Röhre, sofern man das Rohr etwa  $10^{\circ}$  oberhalb der kritischen Temperatur mehrmals von oben nach unten umgewandt hatte.<sup>1)</sup>

Es sei verwiesen auf die Versuche de Heen's<sup>2)</sup>, welche zeigen, dass es unter bestimmten Bedingungen gelingt, eine Flüssigkeit bei Temperaturen weit oberhalb der kritischen Temperatur noch flüssig zu erhalten, und ebenso auf die Versuche von Dwelshauvers-Dery<sup>3)</sup>, welche in Ergänzung von Guye's Beobachtungen zeigten, dass dieselbe Kohlensäuremenge in demselben Rohre bei Temperaturen unterhalb der kritischen sich in ganz verschiedener Weise ausdehnte oder contrahirte, je nach der Art und Schnelligkeit des Erhitzens, indem der Stand der Flüssigkeit bei derselben Temperatur ein sehr verschiedener war.

Die wertvollste Ergänzung erfuhren die Arbeiten der genannten Forscher durch die schönen Untersuchungen von Galitzine<sup>4)</sup> sowie eine neuere Arbeit von A. Hagenbach.<sup>5)</sup>

Galitzine's Versuche und Folgerungen stehen im vollkommensten Einklang mit de Heen's Arbeiten.

Nach zwei verschiedenen Methoden wurden für reinen Aethyläther die Brechungsindices von Flüssigkeit und Dampf in der Nähe der kritischen Temperatur bestimmt.

Dabei ergab sich, dass unterhalb der kritischen Temperatur die Brechungsindices in den unteren und oberen Flüssigkeitsschichten und ebenso in den Dampfschichten sich um 0,006 bis 0,009 Einheiten unterschieden, während der maximale Messungsfehler nur 0,001 Einheiten beträgt.

1) F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 31. p. 277. 1896.

2) P. de Heen, Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase, I. c. p. 10f.

3) F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 30. p. 570. 1895.

4) B. Galitzine, Wied. Ann. 50. p. 521. 1893; Bull. Acad. des Sciences, St. Petersburg 3. Nr. 2. p. 131. 1895 u. 11. Nr. 3 und B. Galitzine u. J. Wilip, Rapports du Congrès Internat. de Physique Paris 1. p. 668. 1900.

5) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 266. 1901.

Weitaus grösser sind die Unterschiede der Brechungsindices in den oberen und unteren Rohrteilen *oberhalb* der kritischen Temperatur (193,6°), vorausgesetzt, dass das Rohr nicht bewegt wird.

Es ist beim Erwärmen auf

193,95°	$\Delta n = 0,057$
194,80	0,036
196,63	0,029
198,89	0,018

Die Berechnung der Dichten mit Hülfe der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0,3025$$

führt bei 194,06° zu einem Dichteunterschied von 35,5 auf 100 und beträgt bei 198,89° noch 14,2 auf 100.

Sobald mit Hülfe einer im Innern des Rohres angebrachten Rührvorrichtung für die Vermischung der Schichten gesorgt wurde, nahm der Brechungsindex in den verschiedenen Rohrteilen den gleichen Wert an.

Galitzine schliesst, dass bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes ein Stoff bei derselben Temperatur und demselben Drucke verschiedene Dichten besitzen kann. Die kritische Temperatur ist nicht als die Grenze für die Existenzfähigkeit des flüssigen Zustandes anzusehen.

Guye's Beobachtungen über die *zeitliche* Aenderung des Flüssigkeitsstandes in einem Rohre unterhalb der kritischen Temperatur werden von Galitzine bestätigt. Jene Aenderung erfolgte auch hier im Sinne einer allmählichen Dichteabnahme der Flüssigkeit und Dichtezunahme des gesättigten Dampfes. Die Flüssigkeitsdichte und die Dichte ihres gesättigten Dampfes werden somit *nicht* durch die Temperatur allein vollkommen bestimmt.

A. Hagenbach bestimmte in der Nähe der kritischen Temperatur im geschlossenen Rohre mit eingeschmolzenen Elektroden das elektrische Leitvermögen von Salzlösungen in schwefliger Säure. Dabei zeigte sich, dass oberhalb der kritischen Temperatur die Leitfähigkeit im Dampftraume weitaus geringer war, als im Flüssigkeitsraume. Die der Leitfähigkeit

entsprechenden Ausschläge des Galvanometers verhielten sich beispielsweise für eine bestimmte Lösung von Natriumbromid im Dampf- bez. Flüssigkeitsraume wie 12 : 126. Erst nach 1—2 Stunden langem Erhitzen auf eine um  $1,5^{\circ}$  höher als die kritisch gelegene Temperatur oder auch beim Umschütteln des Röhrchens wurden die Ausschläge constant.

## 2. Kritik der Versuche und Hypothesen.

Die im letzten Abschnitte beschriebenen Versuche haben, wie mir scheint, bei der Mehrzahl der Physiker und Chemiker nicht diejenige Beachtung gefunden, die sie verdienten. Allerdings hat sich eine kleine Zahl zum Teil namhafter Physiker mit jenen Arbeiten beschäftigt, und da deren Urtheil die Ansichten de Heen's u. a. nicht zu rechtfertigen schienen, so glaubte man sich wohl allgemein mit diesen Widerlegungen begnügen zu sollen.

Es seien erwähnt die Arbeiten von Villard<sup>1)</sup>, Kuenen<sup>2)</sup>, Kamerlingh-Onnes<sup>3)</sup> und von Hirsch.<sup>4)</sup> Auch Guye ist der Ansicht, dass die geschilderten Versuche in den Rahmen der älteren Anschauungen hineinpassten.

Zum Teil richten sich die erhobenen Einwände gegen die Versuche selbst, indem de Heen u. a. die nicht genügende Berücksichtigung verschiedener Fehlerquellen vorgeworfen wurde; zum Teil wird zwar die Richtigkeit der Versuche zugegeben, aber die Behauptung aufgestellt, dass keine neuen Hypothesen erforderlich seien.

Was die ersteren Einwände betrifft, so wurde geltend gemacht, dass die obigen Erscheinungen auf nicht genügende Reinheit der Substanzen, insbesondere Beimengungen kleiner Luftmengen, sowie auf Temperaturunterschiede in den verschiedenen Rohrtheilen zurückzuführen seien.

1) P. Villard, *Ann. de Chim. et Phys.* (7) 10. p. 387. 1897.

2) J. P. Kuenen, *Arch. Néerl.* (2) 1. p. 22, 270, 274, 277, 331, 342. 1898 u. *Comm. of the Lab. of Phys. Leiden*, Heft 1, 4, 8, 11, 13, 17. 1898.

3) H. Kamerlingh-Onnes, *K. Akad. Wetensch. Amsterdam*, Afdel. von Naturk. 30. März p. 651. 1901 u. *Comm. Nr. 68 from the Phys. Labor. Leiden*, 18. Mai 1901.

4) R. von Hirsch, *Ann. d. Phys.* 1. p. 655. 1900.



Bereits Galitzine<sup>1)</sup> und de Heen<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass derartige Einwände nicht berechtigt sind.

Dass beigemengte Luft und andere Unreinheiten nicht die Ursache der Dichteunterschiede sein können, hat Galitzine durch eingehende Versuche gezeigt, indem er den Einfluss kleiner absichtlich hinzugefügter Beimengungen verschiedener Stoffe auf die beobachteten Erscheinungen untersuchte. Auch wird mit Recht darauf hingewiesen, dass die Füllung eines Rohres mit luftfreiem, reinem Aether doch gewiss nicht zu den unlösbaren Aufgaben gehöre, jedenfalls können die Luftmengen nur äusserst minimal gewesen sein, wie ich durch meine eigenen Versuche, welche mit mehrfach über Natrium destillirtem Aether in Röhren angestellt wurden, die mit Hülfe der Pumpe gefüllt worden, bestätigen kann.

Was ferner den Einfluss der Temperatur betrifft, so weist Galitzine darauf hin, dass, um den bei weitem noch nicht bedeutendsten von ihm beobachteten Unterschied des Brechungsindex von 0,018 bei 198,89° zu erklären, ein Temperaturunterschied von 4° im oberen und unteren Teile des Rohres angenommen werden müsste. Auch können doch unmöglich Temperaturunterschiede maassgebend sein, da man beim Rühren des Röhreninhaltes mit einer inneren Rührvorrichtung deutlich wahrnehmen kann, wie die Unterschiede im Brechungsindex in den verschiedenen Rohrteilen sofort verschwinden.

Ein höchst bemerkenswerter Versuch von Villard l. c., welcher diesen Forscher zu offenbar falschen Schlüssen veranlasste, muss hier erwähnt werden.

In einem zum Teil mit Aethylen gefüllten zugeschmolzenen Rohre von 8 mm Querschnitt und 20 cm Länge waren oben und unten je ein Thermometer eingeschmolzen. Wurde das Rohr in einem Thermostaten gleichmässig auf 11° C., d. h. 1° oberhalb der kritischen Temperatur des Aethylens erwärmt, so zeigte das untere Thermometer eine um 1° niedrigere Temperatur an, als das obere, und erst nach mehr als 1/2 stündigem Erhitzen zeigten beide Thermometer eine gleich-

1) B. Galitzine u. J. Wilip, *Rapports du Congrès Intern. Paris* p. 668 ff. 1901.

2) P. de Heen, *Les dernières Méaventures du point critique* Lüttich, bei La Meuse, 1901.



mässige Temperatur an. Wird das Rohr im Thermostaten umgekehrt, so fliesst das kältere Fluidum an das jetzt unten befindliche obere Thermometer und bewirkt eine Abkühlung desselben um  $\frac{1}{2}$  Grad.

Weitere Versuche zeigten, dass da, wo der Meniscus verschwunden war, sich eine discontinuirliche scharfe Temperaturgrenze zeigte.

Ein Controlversuch mit einem ähnlichen Rohre, welches Wasser enthielt, ergab, dass hier in demselben Thermostaten bereits ein Temperatursausgleich oben und unten nach 6 bis 7 Minuten eintrat.<sup>1)</sup>

Villard meinte, dass diese Temperaturdifferenz die Ursache der von de Heen u. a. festgestellten Dichteunterschiede sei, und erblickte die Ursache der Temperaturverschiedenheit a) in dem Umstande, dass die zu erwärmende Masse der Flüssigkeit grösser sei, als die des Dampfes; b) in dem Verdampfungsvorgange; c) in dem Umstande, dass bei der kritischen Temperatur die specifische Wärme wahrscheinlich unendlich gross wäre. Gegen die Annahme a) ist indessen geltend zu machen der Controlversuch mit Wasser, gegen b) der Umstand, dass — nach den bisherigen Ansichten — die Verdampfungswärme im kritischen Punkte gleich 0 sein würde, und gegen c), dass diese Annahme in keiner Weise durch Versuche bisher gestützt wurde.

Gerade dieser Versuch von Villard beweist das Gegenteil von dem, was er beweisen soll; *die Temperaturdifferenz ist nicht die Ursache der Dichteunterschiede, sondern die Folge der Verdampfungsvorgänge, welche oberhalb der kritischen Temperatur offenbar vor sich gehen.*

Wenn somit die besprochenen Versuche im Grossen und Ganzen jedenfalls als einwandsfrei angesehen werden müssen, so macht sich die Frage geltend, ob jene Beobachtungen nicht mit den älteren Ansichten in Einklang zu bringen sind.

Guye nimmt an, dass die Wirkungen der Schwere ausreichend seien, um die wesentlichsten Anomalien zu beseitigen.

1) Meine eigenen Bemühungen, den Versuch von Villard mit Kohlensäure zu wiederholen, sind vorläufig an mehreren Explosionen gescheitert; doch werden die Versuche fortgesetzt.

Doch wie Galitzine l. c. berechnet, genügt die Wirkung der Schwere kaum, um den Brechungsindex des Aethers bei der kritischen Temperatur in der vierten Decimale zu beeinflussen, während es sich in Wahrheit um Unterschiede von mehr als fünf Einheiten der zweiten Decimale handelt. Auch müsste vor allem die Wirkung der Schwere vom oberen bis unteren Rohrende continuirlich zunehmen, während, worauf de Heen hinweist, die optischen Erscheinungen deutlich eine Discontinuität oberhalb der kritischen Temperatur in der Nähe des Meniscus erkennen lassen. Auch die Versuche Villard's und wohl auch diejenigen Hagenbach's weisen auf jene Discontinuität hin. Ebenso müssten sich nach dem Umrühren einer Substanz von neuem Dichteunterschiede herausstellen, was doch keineswegs der Fall ist.

Eine andere Annahme ist von Hirsch, Hagenbach u. a. gemacht worden: Der Diffusionsvorgang oberhalb der kritischen Temperatur wird zugegeben, aber es wird darauf hingewiesen, dass stark verdichtete Gase sich offenbar ähnlich wie Flüssigkeiten verhalten müssten, und daher die langsame Diffusion nicht auffallen könne. Bei näherem Nachdenken lässt aber auch diese Hypothese im Stich. Wo gäbe es *eine* Flüssigkeit, die unter gewöhnlichen Umständen bei derselben Temperatur zwei Dichten zeigte, und wie ist es möglich, dass *dasselbe* Gas, *bei demselben* Druck in mehreren Verdichtungsgraden nebeneinander bestehen kann, die nur ganz langsam ineinander übergehen? Vor allem auch ist bei der langsamen Diffusion zweier Flüssigkeiten daran zu erinnern, dass die Teilchen derselben Flüssigkeit einer inneren Anziehung unterworfen sind, die bei der kritischen Temperatur vorhandenen verdichteten Gase sollten aber, da die Anziehung überwunden ist, das Bestreben haben, so schnell als möglich durch Diffusion einen Dichtenausgleich herbeizuführen.

Also auch diese Hypothese ist nicht aufrecht zu erhalten, und es bliebe somit nur noch diejenige Hypothese zu besprechen, welche von de Heen und Ramsay herrührt und welche die beobachteten Erscheinungen darauf zurückführt, dass die Flüssigkeiten aus complexeren Moleculen bestehen, als die Gase.

Jeder, welcher der Entwicklung der physikalischen Chemie

in den letzten Jahren aufmerksam gefolgt ist, wird zugeben müssen, dass jene zunächst so verständlich erscheinende Hypothese nicht ausreicht, um jene Erscheinungen zu deuten.

W. Ramsay selbst hat später gezeigt, dass die meisten Flüssigkeiten — insbesondere auch der Aethyläther — in Bezug auf die Grösse des Molecüls sich nicht von den Gasen unterscheiden, und dass nur bestimmte Körperklassen, besonders die Hydroxylverbindungen, ein complexeres Molecül besitzen.<sup>1)</sup>

Die bekannte Gleichung für die Verdampfungswärme

$$Q = T \frac{dp}{dT} (v_{\text{gas.}} - v_{\text{fl.}})$$

geht, wenn man  $v_{\text{fl.}}$  vernachlässigt, und annimmt, dass das Volumen des gesättigten Dampfes den Gasgesetzen gehorcht, über in die Annäherungsgleichung

$$Q = \frac{RT^2}{pm} \frac{dp}{dT},$$

in welcher  $m$  das Moleculargewicht des Stoffes im Gaszustande ist. Die Integration dieser Gleichung führt *nur dann* zu der bekannten Gleichung von Trouton:

$$\frac{mQ}{T} + 2 \log p = \text{const.},$$

wenn das Moleculargewicht beim Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand sich nicht ändert. Da die meisten Flüssigkeiten Trouton's Gleichung gehorchen, nicht aber die Hydroxylverbindungen und einige andere Klassen von Stoffen, so ist man wohl berechtigt, diesen Umstand auf die nicht vorhandene oder vorhandene Association der Flüssigkeitsmolecüle zurückzuführen.

Da die moleculare Oberflächenenergie<sup>2)</sup>, die Siedepunkterhöhung einer Lösung<sup>3)</sup>, das Volumen der Flüssigkeiten<sup>4)</sup>

1) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30**. p. 265. 1897; **31**. p. 1562. 1898; W. Herz in F. W. Ahrens, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **4**. p. 377. 1899; J. H. van't Hoff, Theor.-chem. Vorles. Vieweg, Braunschweig **3**. p. 64. 1900; J. J. van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**. p. 1. 1899.

2) J. H. van't Hoff, l. c. **3**. p. 69. 1900.

3) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30**. p. 271. 1897.

4) In einer demnächstigen Mitteilung gedenke ich zu zeigen, dass das Verhältnis von Volumen und Covolumen der Flüssigkeiten bei den normalen Siedepunkten von der Association der Molecüle beeinflusst wird.

auf's Engste mit der Verdampfungswärme verknüpft sind, kann es nicht wundern, dass alle diese Grössen zu den gleichen Unterschieden zwischen associirten und nicht associirten Flüssigkeiten führen. Dazu kommen noch die namentlich von Guye und Berthelot untersuchten kritischen Methoden<sup>1)</sup>, und die Ergebnisse der osmotischen Methoden und Dampfdruckbestimmungen. Besonders für die Richtigkeit der aus der Verdampfungswärme gewonnenen Schlüsse spricht der Umstand, dass die von mir<sup>2)</sup> auf Grund von Trouton's Regel berechneten Moleculargewichte einiger Elemente für den flüssigen Zustand gleich denen im Gaszustande sind. Flüssiges Brom und Jod erwiesen sich als zweiatomig, flüssiges Zink, Cadmium, Quecksilber und Wismut als einatomig.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass bei Flüssigkeiten, wie Aethyläther u. a., die Hypothese von de Heen und Ramsay, welche auch von Battelli und Galitzine verteidigt wurde, nicht genügt, die auffallenden Erscheinungen beim kritischen Punkte verständlich zu machen.

### 3. Eigene Versuche.

Meine eigenen Versuche beschränken sich vorläufig im wesentlichen auf eine Wiederholung der Versuche de Heen's in U-Röhren, welche mit reinem, luftfreiem Aether gefüllt waren. Die Erhitzung erfolgte in einem Luftbade, sowie in einem geeigneten Dampfthermostaten mit Dampfdruckregulator im Dampfe von siedendem Paratoluidin.

Ich kann die Beobachtungen Ramsay's, Battelli's, de Heen's und Dwelshauvers-Dery's durchaus bestätigen.

Wer einmal diese Erscheinungen aufmerksam beobachtet hat, begreift es kaum, wie man bis heute der Ansicht hat sein können, dass sich oberhalb der kritischen Temperatur eine homogene Materie vorfinde. Nachdem ich ein U-Rohr mehr als eine halbe Stunde lang bis 10° über die kritische Temperatur erhitzt hatte, konnte ich beim Abkühlen beobachten, wie sich der eine Schenkel vollständig mit dichtestem weissen Nebel anfüllte, und alsdann mit Flüssigkeit, während

1) Vgl. W. Herz, l. c. p. 389, auch Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 740 u. 742. 1899.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 31. p. 1562. 1898.

der andere Schenkel, in welchem sich nur sehr wenig Flüssigkeit condensirte, völlig farblos erschien.

Wie Dwellshauvers-Dery angiebt, nimmt die Breite des Nebelbandes zu mit wachsender Erhitzungsdauer oder Höhe der Temperatursteigerung.

In mehreren Röhren habe ich *noch*  $10^0$  *oberhalb* der kritischen Temperatur eine halbe Stunde lang zumeist an der Biegungsstelle des U-Rohres einen *scharfen* Meniscus beobachtet, welcher sich in nichts von dem Meniscus einer Flüssigkeit unterschied.

Zuweilen, wenn vor dem Erhitzen in beiden Schenkeln ungleiche Flüssigkeitsmengen enthalten waren, beobachtete ich auch beim Erhitzen im Luftbade noch *weit oberhalb* der kritischen Temperatur zwei *scharfe* Meniscusse, den einen meist an der Biegungsstelle, den anderen mitten in dem Rohre, welches die geringere Flüssigkeitsmenge enthalten hatte. Man sah ständig die Materie von der Biegungsstelle aus überfließen zu dem zweiten Meniscus, bis derselbe infolge der gleichmässigeren Verteilung der Materie ganz allmählich stieg und schliesslich mit dem Meniscus der Biegungsstelle verschmolz.

#### 4. Eigene Hypothese.

Nach den Anschauungen, welche van der Waals zuerst über seine Zustandsgleichung entwickelte, war die bekannte Grösse  $b$ , das Eigenvolumen der Moleküle, eine Constante, welche namentlich von der Temperatur zunächst als unabhängig angenommen wurde. Diese Annahme ist nunmehr von fast allen Forschern, welche auf diesem Gebiete gearbeitet haben, einschliesslich van der Waals<sup>1)</sup> aufgegeben worden.

Ich selbst habe bereits früher aus den von Young<sup>2)</sup> für verschiedene Temperaturen bestimmten Flüssigkeitsräumen mit Hilfe von van der Waals' Gleichung die auf ein Gramm-molekül bezogene Grösse  $b$  berechnet, und ich stelle für eine Anzahl weiterer Verbindungen in vorstehenden Tabellen diese  $b$ -Werte zusammen, indem ich die von Guldberg<sup>3)</sup> und Berthelot<sup>4)</sup> auf verschiedenen Wegen übereinstimmend

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 257. 1901.

2) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 550 u. 560. 1901.

3) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 116. 1900.

4) D. Berthelot, Compt. rend. 130. p. 713. 1900.

berechneten Werte  $b_0$  für den absoluten Nullpunkt, sowie die Werte  $b_k$  gleich  $v_k/3$  für die kritische Temperatur aus Young's Beobachtungen beifüge.

Temp. in C.°	i-Pentan	n-Hexan	n-Heptan	n-Octan	Aethyl- äther	Kohlenstoff- tetrachlorid	Zinnchlorid
	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm
-273	81,3	94,8	106,1	123,5	72,2	72,5	87,4
5	57,5	101,1	114,5	128,3	78,1	75,7	91,8
35	88,5	103,1	116,2	130,0	—	76,9	93,9
65	90,2	103,9	117,4	132,0	80,6	77,8	95,1
105	92,2	104,9	119,7	134,0	81,4	78,9	96,9
155	97,8	110,7	121,4	136,7	88,0	81,8	—
187,8	102,2	—	—	—	—	—	—
194,4	—	—	—	—	93,6	—	—
205	—	116,9	127,3	140,9	—	83,4	101,3
234,8	—	122,1	—	—	—	—	—
235	—	—	133,7	143,9	—	—	—
255	—	—	146,0	—	—	—	106,4
266,9	—	—	141,9	—	—	—	—
275	—	—	—	158,3	—	—	100,4
283,1	—	—	—	—	—	92,0	—
296,2	—	—	—	163,0	—	—	—
318,7	—	—	—	—	—	—	113,3

Temp. in C.°	Benzol	Fluor- benzol	Chlor- benzol	Jod- benzol	Methyl- alkohol	Essig- säure
	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm	<i>b</i> ccm
-273	66,4	70,6	79,0	89,8	29,8	43,8
5	70,3	74,2	82,8	93,5	—	46,4
35	70,4	—	83,5	93,0	32,6	46,7
65	71,8	76,2	84,1	93,1	32,9	47,1
105	72,6	77,3	85,4	95,9	32,5	47,9
155	75,4	80,6	87,4	96,4	33,0	48,2
205	76,7	81,7	87,0	—	34,7	50,2
240	—	—	—	—	39,3	—
255	82,2	86,9	90,0	98,4	—	51,3
286,55	—	90,1	—	—	—	—
288,5	85,4	—	—	—	—	—
305	—	—	—	—	—	57,3
321,65	—	—	—	—	—	56,3
360	—	—	102,1	—	—	—
448	—	—	—	116,1	—	—

Temp. in C.°	Methyl- formiat <i>b</i> ccm	Aethyl- acetat <i>b</i> ccm	Methyl- propionat <i>b</i> ccm	Wasser <i>b</i> ccm	Queck- silber <i>b</i> ccm
-273	45,3	72,8	70,4	—	14,0
10	—	—	—	—	14,07
25	—	—	—	16,87	—
50	—	—	—	16,14	—
70	48,2	—	—	—	—
90	—	—	77,1	15,54	—
110	49,4	79,5	78,8	—	—
170	52,8	83,0	81,1	—	—
185	54,8	—	—	—	—
195	56,6	—	—	—	—
210	—	87,6	85,5	—	14,16
214	57,3	—	—	—	—
225	—	91,1	—	—	—
235	—	95,4	90,4	—	—
250,1	—	95,3	—	—	—
257,4	—	—	94,0	—	—
350	—	—	—	—	14,24

Wie man erkennt, nehmen mit Ausnahme des associirten Wassers (und Methylalkohols) die in den Tabellen enthaltenen Werte  $b$  zu mit wachsender Temperatur, und zwar um so mehr, je näher man sich der kritischen Temperatur befindet. Bei dem einatomigen Quecksilber ist die Aenderung von  $b$ , soweit dieselbe sich verfolgen lässt, höchst unbedeutend.

Die Werte  $b_0$  und  $v_k/3$  schliessen sich meist den übrigen Werten gut an.

Die Frage liegt nun nahe, ob  $v_k/3 = b_k$  den oberen Grenzwert von  $b$  darstellt, oder ob beim Uebergang in den gasförmigen Zustand, also auch oberhalb der kritischen Temperatur, noch eine weitere Vergrößerung von  $b$  stattfindet.

*Dies ist in der That der Fall.*

Schon in der ersten Auflage der Contin. des gasf. und flüss. Zustandes gelangt van der Waals zu ganz wesentlich verschiedenen Werten von  $b$  für Kohlensäure, je nachdem dieselbe sich im flüssigen oder gasförmigen Zustande befindet. So ist beispielsweise<sup>1)</sup> bei 13,1° das auf die Volumeneinheit des Gases beim Drucke einer Atmosphäre bezogene  $b$  für *gasförmige* Kohlensäure im Mittel = 0,00238, für *flüssige*

1) l. c. p. 80.



Kohlensäure bei derselben Temperatur = 0,00162. Es ist somit bei  $13,1^{\circ}$   $b_{\text{gas.}}/b_{\text{fl.}} = 1,47$ . Bei  $21,5^{\circ}$  ist  $b_{\text{gas.}} = 0,00241$ ,  $b_{\text{fl.}} = 0,00179$ , folglich  $b_{\text{gas.}}/b_{\text{fl.}} = 1,34$ .

Aehnliches ergibt sich für Aethylen.<sup>1)</sup> Bemerkenswert ist, dass auch  $b_{\text{gas.}}$  mit wachsender Temperatur noch zunimmt, anscheinend bis zu einem constanten Grenzwerte.<sup>2)</sup>

Ich selbst habe schon in einer vor Kurzem<sup>3)</sup> erschienenen Abhandlung auf einem etwas verschiedenen Wege das erhebliche Anwachsen von  $b$  bei der Vergasung festgestellt.

Nach den Theorien von van der Waals und Clausius-Mosotti muss  $b_k$  dividirt durch die Lorenz-Lorentz'sche Constante der Molecularrefraction  $n^2 - 1/n^2 + 2$ , einen Wert ergeben, welcher der Zahl 4 nahe kommt. Dies ist nun, wie ich zuerst gezeigt habe<sup>4)</sup>, in der That soweit der Fall, wie man in Anbetracht der Voraussetzungen jener Theorien erwarten kann. Bei 17 sehr verschiedenen Verbindungen<sup>5)</sup> lag jener Quotient zwischen den äussersten Grenzen 3,2 und 4,8, bei nicht associirten Verbindungen, Kohlenwasserstoffen, Estern und Aethern sehr nahe bei 4. Der höchste Wert 4,8 kam dem stark associirten Methylalkohol zu.

Beim Uebergang in den Gaszustand erfährt bekanntlich die Molecularrefraction keine oder eine höchst minimale

1) l. c. p. 86.

2) P. de Heen u. F. W. Dwelshauvers-Dery, Bull. de l'Acad. Belg. (3) 28. p. 47. 1894.

3) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 560. 1901.

4) Bekanntlich hat Ph. A. Guye zuerst auf die Proportionalität von Grösse  $b$  und Molecularrefraction bei normalen Verbindungen hingewiesen; indessen beziehen sich seine Angaben auf ein willkürliches Maass, sodass ich wohl für mich in Anspruch nehmen darf, zuerst durch Feststellung des Factors 4 auf diesem Wege eine Prüfung der Theorien von van der Waals und Clausius-Mosotti durchgeführt zu haben.

Hr. Guye hat mich brieflich darauf aufmerksam gemacht, dass er gleichzeitig mit Hr. Guldberg erkannt habe, dass die normalen Siedetemperaturen angenähert als übereinstimmende Temperaturen zu betrachten seien (Bull. Soc. Chim. (3) 4. p. 262. 1890), sowie auch, dass er gleichzeitig mit Young auf die Beziehung  $2,67\sqrt{2} = 3,775$  hingewiesen habe (Arch. Scienc. Phys. et Nat. Genf (3) 31. p. 176). Ich benutze gern die Gelegenheit, diese unvollkommenen Nachrichten meiner früheren citirten Abhandlung zu berichtigen.

5) J. Traube, l. c. p. 522.



Aenderung. Nun ist aber nach den Berechnungen von Heilborn<sup>1)</sup> für Wasserstoff

$$b_{\text{gas.}} / \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 5,69,$$

für Aethylengas bei 100°

$$b_{\text{gas.}} / \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 5,62.$$

Der Mittelwert ist  $5,655 = 4\sqrt{2}$ , und es muss somit bei der Vergasung  $b_k$  eine Vergrößerung erfahren haben, die ungefähr — wie sich auch aus dem Verhalten der Kohlensäure ergibt — durch das Verhältnis  $\sqrt{2}:1$  gegeben wäre. Es wäre danach  $b_{\text{gas.}} = \sqrt{2} b_k$ , wenn  $b_k$  den Wert von  $b$  für den flüssigen Zustand bei der kritischen Temperatur bezeichnet.

Mit dieser Annahme stehen vor allem die Ergebnisse von Young's Arbeiten im Einklang.

Nach van der Waals' Theorie sollte der Quotient aus der nach den idealen Gasgesetzen für die kritische Temperatur berechneten Dichte, sowie der für diese Temperatur beobachteten Dichte allgemein gleich  $8/3 = 2,67$  sein. Nach Young's Untersuchungen ist derselbe aber nicht gleich 2,67, sondern für alle (nicht associirten) Stoffe im Mittel gleich 3,765, d. i. sehr angenähert gleich  $2,67\sqrt{2}$ . Auch dieser Umstand wird nur verständlich, wenn man bei der Verflüssigung in der Nähe der kritischen Temperatur eine Volumenverkleinerung im Verhältnisse  $1:\sqrt{2}$  annehmen würde.

Auch van der Waals kommt in seiner neuesten Abhandlung<sup>2)</sup> zu dem Ergebnis, dass  $b_k$  noch nicht den oberen Grenzwert von  $b$  darstellt. Wir können somit nicht daran zweifeln, dass van der Waals, Grösse  $b$  beim Uebergang der Stoffe von dem flüssigen in den Gaszustand eine sehr erhebliche Vergrößerung erfährt, welche, wenn wir das kritische Volumen der Flüssigkeit zu Grunde legen, durch das Zahlenverhältnis  $\sqrt{2}:1$  gegeben sein würde.

Diese Aenderung von  $b$  beim Wechsel des Aggregatzustandes macht aber den grössten Teil der Beobachtungen von de Heen, Dwellshauvers-Dery, Galitzine u. a. verständlich.

1) P. Heilborn, Phil. Mag. (5) 34. p. 459. 1892.

2) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 259. 1901.

Da zunächst bei der kritischen Temperatur und bei übereinstimmenden Temperaturen die Constante  $b$  und das Covolumen  $v - b$  einander proportional<sup>1)</sup> sind, so ist es kaum zu bezweifeln, dass in demselben Verhältnisse, in welchem  $b$  zunimmt, auch das Covolumen  $v - b$  wächst. Demgemäss verhalten sich bei der kritischen Temperatur die Gesamtvolumina und die Covolumina eines gasogenen und liquidogenen Molecüls, wie die gasogenen und liquidogenen Constanten  $b$ .

Erhitzt man ein zugeschmolzenes Röhrchen mit Flüssigkeit über die kritische Temperatur, so werden nach dem Verschwinden des Meniscus in dem unteren Teile des Rohres vorwiegend *liquidogene*, in dem oberen Teile des Rohres wesentliche *gasogene* Molecüle sich befinden.

Bei gleichem Drucke wird dann die Dichte im Flüssigkeitsraume wesentlich grösser sein müssen, als im Dampf- raume. Die Diffusion führt dann zu einer allmählichen Mischung beider Molecülgattungen und somit schliesslich zu einem Gleichgewichtszustande, welcher durch gleiche Dichte in allen Teilen des Rohres und ein für jede Temperatur charakteristisches Mengenverhältnis beider Molecülarten gekennzeichnet ist.<sup>2)</sup>

Unsere Hypothese bedarf indessen, um die Erscheinungen unterhalb der kritischen Temperatur zu deuten, noch einer Abänderung, die sich als eine wesentliche Vereinfachung darstellen wird.

Wir nahmen an (vgl. Tab. p. 284), dass  $b_0$  mit zunehmender Temperatur eine allmählich wachsende Volumenzunahme erfährt, um dann beim Uebergange in den gasförmigen Zustand eine weitere beträchtliche Vergrösserung zu erfahren.

Dieser Hypothese können wir die folgende gegenüberstellen:

1) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 556. 1901.

2) Oberhalb der kritischen Temperatur kann indessen in einem geschlossenen Röhrchen das Mengenverhältnis beider Molecülarten für dieselbe Temperatur sehr verschieden sein. Es folgt dies bereits aus den Arbeiten de Heen's. Auch unterhalb der kritischen Temperatur ist es offenbar in Bezug auf jenes Mengenverhältnis nicht gleichgültig, ob eine Phase, oder beide Phasen, die hier in Frage kommen, zugegen sind. Man denke an gesättigte und ungesättigte Dämpfe.

Die Volumenvergrößerung der die Moleküle zusammensetzenden Atome mit zunehmender Temperatur ist keine allmähliche, sondern eine plötzliche. Es giebt nur zwei Arten von Molekülen: liquidogene und gasogene. Gasogene Teilchen sind löslich in der liquidogenen Phase, wie liquidogene Teilchen in der gasogenen Phase. Die Temperatur bestimmt das Mengenverhältnis beider Molekülararten sowohl in reinen Flüssigkeiten wie ihren gesättigten Dämpfen.

Es ist gewiss bemerkenswert, dass van der Waals<sup>1)</sup> in einer neueren Abhandlung auf einem ganz anderen Wege zu einem ganz ähnlichen Ergebnis gelangt, nur ist das Ergebnis seiner Rechnungen ein so unerwartetes, dass er sich nur schwer damit befreunden kann. Es heisst in jener Abhandlung wörtlich: „... Die Folgen einer solchen Annahme sind befremdend. In diesem Falle würde nämlich  $(b_g - b_0)^2$  für alle Temperaturen constant sein, und  $b$  nicht von der Temperatur abhängen. Ferner sind dann die Moleküle zusammen-drückbar, aber sie dehnen sich nicht infolge der Wärme aus, was ganz gegen meine zu Beginn dieser Untersuchung gehegten Erwartungen ist. Ich muss bekennen, dass trotz der vielen bemerkenswerten annehmbaren Resultate, die wir erhalten haben, dieses Resultat mich zweifelhaft gemacht hat, ob die berechnete Formel für  $b$ , obgleich sie den Gang von  $b$  ziemlich genau wiedergiebt, wirklich die theoretische Bedeutung hat, welche wir ihr beimessen würden, wenn wir sie benutzen, um solche grosse Aenderungen in dem Werte von  $b$  zu erklären, wie sie für denselben durch die Zustandsgleichung gegeben sind. Aber wir sind schon auf dieselbe Schwierigkeit gestossen bei Bestimmung der specifischen Wärmen, denn die Rotationen, welche wir annehmen müssen, wenn es keine potentielle Energie der Moleküle giebt, sind an und für sich sehr wahrscheinlich. Dass das Resultat der Wahrheit sehr nahe kommt, scheint sich aus Folgendem zu ergeben...“

Ich bemerke, dass ich zu meinen Annahmen ganz unab-

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 257. 1901.

2)  $b_g$  ist der Grenzwert für  $b$  im Gaszustande für  $v = \infty$  und  $b_0 = b$  beim absoluten Nullpunkte.

hängig von van der Waals gelangt bin; um so beachtenswerter ist diese Uebereinstimmung. Dass die Atomräume  $b$  infolge der gegenseitigen Anziehung zusammendrückbar sind, folgt aus meinen früheren Volumenarbeiten zur Genüge.<sup>1)</sup> Dahingegen erscheint mir gegenwärtig der allmählich sich geltend machende Einfluss der Wärme sehr unwahrscheinlich.

Reine Flüssigkeiten, welche nur aus liquidogenen Moleculen bestehen, existiren nach meinen Anschauungen nur beim absoluten Nullpunkte. Mit zunehmender Temperatur bilden sich mehr und mehr gasogene Teilchen. *Flüssigkeiten*, wie Wasser, Alkohol etc., sind daher oberhalb des absoluten Nullpunktes *Lösungen gasogener Teilchen in der liquidogenen Phase. Gesättigte Dämpfe sind Lösungen liquidogener Teilchen in der gasogenen Phase.* In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt die Umwandlung liquidogener in gasogene Teilchen sehr erheblich zu, daher die starke Volumenzunahme der Flüssigkeit. Auch hier entspricht jeder Temperatur ein bestimmtes Mengenverhältnis  $b_{\text{gas.}}$  und  $b_{\text{li.}}$ .

Aber der Eintritt dieses endlichen Gleichgewichtszustandes bedarf einer gewissen Zeit, daher die verschiedenen Flüssigkeitsdichten, welche aus de Heen's und Galitzine's Versuchen für die Flüssigkeit bei derselben unterhalb des kritischen Punktes gelegenen Temperatur sich ergeben, daher der verschiedene Stand der Flüssigkeit in demselben Rohr, und daher vor allem die von Guye und Galitzine beobachteten zeitlichen Aenderungen dieses Standes bis zur Erreichung eines Endstandes.

In der That sprechen namentlich diese zeitlichen Aenderungen des Flüssigkeitsstandes und der Flüssigkeitsdichte durchaus zu Gunsten der hier aufgestellten Hypothese. Diese Erscheinungen haben nichts Auffallendes, sobald man eine langsam verlaufende Umwandlung zweier Molecularten annimmt, dagegen ist es viel unwahrscheinlicher, dass jene Dichteänderungen auf eine allmähliche Volumenvergrößerung der Moleculen mit der Temperatur zurückzuführen sind, denn es wäre kein Analogon vorhanden, dass eine allmähliche moleculare Volumenvergrößerung einer stunden- oder tagelangen Zeit bedarf, bis das

1) Vgl. beispielsweise Ann. d. Phys. 5. p. 550. 1901.

der betreffenden Temperatur entsprechende Endvolumen erreicht ist. Auch alle die anderen Erscheinungen in der Nähe und unterhalb der kritischen Temperatur sprechen zu Gunsten der — einfacheren — Hypothese.

Die kritische Temperatur ist auch nach meinen Anschauungen, wie bei de Heen, eine *Umwandlungstemperatur*. Dieselbe stellt einen *Tripelpunkt* dar. Sie ist die Temperatur, bei welcher sich, wie auch de Heen hervorhebt, gasogene und liquidogene Teilchen in jedem Verhältnisse mischen können. Sie ist der Schnittpunkt zweier Löslichkeitscurven; die Temperatur, bei welcher die Löslichkeit von  $b_{fl}$  in  $b_{gas}$  gleich wird der Löslichkeit von  $b_{gas}$  in  $b_{fl}$ , und somit die Gas- und Flüssigkeitsphase miteinander verschmelzen.

Die beistehende Fig. 1 zeigt annähernd diese Verhältnisse.

Im absoluten Nullpunkte enthält die Flüssigkeitsphase nur Moleküle  $b_{fl}$ , die gasförmige nur  $b_{gas}$ , in der kritischen Temperatur schneiden sich beide Phasen und setzen oberhalb derselben in der kritischen Periode ihren Weg gemeinsam fort in Gestalt einer geradlinig gezeichneten Curve, welche das maximale Mengenverhältnis von  $b_{fl} : b_{gas}$  in der Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Diese Curve

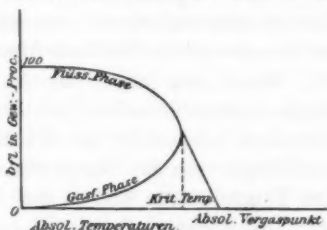


Fig. 1.

schneidet die Temperaturaxe in einem sehr bemerkenswerten Punkte, welcher von de Heen als *température de la dissociation physique* bezeichnet wurde, und den ich als den *absoluten Vergaspunkt* bezeichnen möchte. Es ist die Temperatur, oberhalb deren nur gasogene Teilchen bestehen können.

Ob diese Temperatur von der kritischen Temperatur entfernt, oder derselben sehr nahe liegt, soll vorläufig nicht entschieden werden.

Mit Recht vermeidet man verwickelte Hypothesen, wo einfache Annahmen ausreichen.

Aber ganz abgesehen davon, dass die Beobachtungen de Heen's u. a. die Aufstellung einer neuen Hypothese fordern, wird sich zeigen, dass zwar die bisherige Auffassung von der

kritischen Temperatur und der Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes unhaltbar wird, dass aber die Theorie von van der Waals und andere wichtige Theorien und Erscheinungen, insbesondere des flüssigen Zustandes, im Lichte der neuen Hypothese in mancher Hinsicht eine ganz wesentliche Vereinfachung erfahren.

Zunächst ist es wahrscheinlich möglich, mit Hülfe dieser Hypothese die einfache Gleichung von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

zu retten.

Nach unserer Hypothese bestehen in dem grossen Temperaturintervall zwischen dem absoluten Nullpunkte und absoluten Vergasungspunkte zwei Werte von  $b$ , und wir können demgemäss für  $b$  in van der Waals' Gleichung setzen  $b = (1 - y)b_n + yb_{\text{gas}}$ , wo  $y$  den *Vergasungscoefficienten* bedeutet, d. i. der Bruchteil der Gesamtmenge eines Grammolecüls einer Flüssigkeit, welche in den gasogenen Zustand übergegangen ist.

Wenn man ausser der Anziehung der Molecüle und dem Eigenvolumen derselben, als dritten Factor die Existenz zweier Volumina heranzieht, so scheint es fast, dass man die Abweichungen von den Gasgesetzen bei hohen Drucken, wechselnden Temperaturen und in der Nähe des Condensationspunktes auf Grund der einfachen Formel von van der Waals hinlänglich beschreiben kann.<sup>1)</sup>

Da unterhalb der absoluten Vergasungstemperatur bei hohen Drucken noch liquidogene Molecüle in der Gasphase enthalten sind, so ist erst bei höheren Temperaturen und geringeren Drucken ein constanter Endwert von  $b_{\text{gas}}$  zu erwarten, und dies entspricht in der That den Beobachtungen Amagat's u. a. Durch die Zuhülfenahme jener Hypothese wird auch, worauf schon de Heen hinwies, die Biegung der Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes verständlich, vor allem aber — und dieser Umstand erscheint mir von grösster Bedeutung für die Beurteilung der Hypothese — wird die

1) Dies dürfte besonders hervorgehen aus der Arbeit von P. de Heen u. F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. de l'Acad. Belg. (8) 28. p. 47. 1894.

Gestalt der Isothermen bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes verständlich, und das sogenannte dritte Volumen realisirbar.

Bekanntlich lassen sich die Beziehungen von Druck und Volumen für einen Stoff bei einer wesentlich tiefer als dem kritischen Punkt gelegenen Temperatur nach James Thomson durch eine Curve von etwa der nebengezeichneten Form (Fig. 2) darstellen.

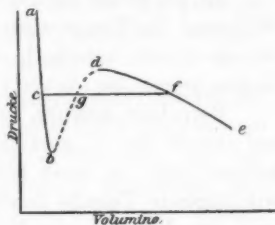


Fig. 2.

Der Teil  $ab$  ist realisirbar; derselbe entspricht dem Verhalten der Flüssigkeit, der untere Teil  $bc$  dieser Curve dem Verhalten im überhitzten Zustande. Der Teil  $de$  stellt die Beziehungen dar von Druck und Volumen für das Gas, der obere Teil  $df$  bezieht sich auf ein Gas im Zustande der Ueberkaltung. Nicht zu verwirklichen — ein Schmerzenskind der Theorie von van der Waals — war bisher der mittlere Curventheil  $bd$ , welcher ein *Anwachsen des Volumens mit wachsendem Druck* beim Uebergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand fordert, und ein drittes Volumen  $g$ , dessen Wert zwischen demjenigen der Flüssigkeit  $c$  und des Gases  $f$  beim Siedepunkt liegen muss. *Dieses auch von van der Waals' Theorie geforderte Volumen ist nach unserer Hypothese verwirklicht.* Da wir annehmen dürfen, dass das Volumen der gasogenen Molecüle grösser ist, als dasjenige der liquidogenen Theilchen, so muss offenbar bei dem Uebergange der liquidogenen in die gasogenen Molecüle der Druck gleichzeitig mit dem Volumen wachsen. Die *Ueberhitzungserscheinungen* der Flüssigkeiten, welche kein Analogon haben, beim Uebergange von dem festen in den flüssigen Zustand, werden durch die Annahme dieses dritten Volumens leicht verständlich.

Somit wäre eine empfindliche Lücke der van der Waals'schen Theorie beseitigt.

Aber auch die *Theorie der übereinstimmenden Zustände* wird wahrscheinlich ein anderes Bild zeigen, wenn die absolute Vergasungstemperatur, deren experimentelle Bestimmung auf verschiedenen Wegen möglich sein wird, berücksichtigt wird. Vielleicht werden, wenn man die obere Temperaturgrenze



variirt, die Bemühungen Kirstine Meyer's<sup>1)</sup> und Berthelot's<sup>2)</sup> entbehrlich, durch Veränderung der unteren Temperaturgrenze eine bessere Uebereinstimmung von Beobachtung und Theorie zu erzielen.

Es sei ferner auf die *Capillaritätserscheinungen* hingewiesen. Während die Temperaturcurven der Capillaritätsconstanten bis wenige Grade unterhalb des kritischen Punktes geradlinig verlaufen, zeigen die Curven in der Nähe desselben eine Krümmung.

Berechnet man die Temperatur, bei welcher die Capillarität auf Grund der — geradlinigen — Formel gleich Null wird, so gelangt man zu einer höheren Temperatur, als die kritische, wie folgende Tabelle zeigt. Die Berechnungen in Columnne II sind den Arbeiten von R. Schiff<sup>3)</sup> entlehnt:

Kritische Temperaturen.

	Beob.	Cap. ber.
Benzol	289°	299°
Chlorbenzol	360,7	370
Aethyläther	196	220
Phosphortrichlorid	285,5	295
Aethylbromid	226	265
Schwefelkohlenstoff	274,7?	271,8
Brom	302,2	329
Essigsäure	321,6	375
Propionsäure	338,7	388
Aethylalkohol	237	359
Wasser	362,4	497

Mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs (vgl. unten p. 299) liegen die berechneten Temperaturen stets höher als die beobachteten Werte. Die Differenzen sind meist klein bei den nichtassociirten, gross bei den associirten Verbindungen. In wie weit diese Differenzen mit der Grösse der kritischen Periode und der Lage des absoluten Vergasungspunktes zusammenhängen, soll zur Zeit nicht entschieden werden.

Von grosser Bedeutung ist nun die Frage nach dem Grössenverhältnis der beiden Molecularten  $b_{fl.}$  und  $b_{gas.}$ , sowie nach dem Verteilungszustande für verschiedene Temperaturen.

1) Kirstine Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 1. 1900.

2) D. Berthelot, Compt. rend. 131. p. 175. 1900; Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. 37. p. 640. 1901.

3) R. Schiff, Gaz. chem. ital. 14. p. 1. 1884.



De Heen fand das Verhältniß der kritischen Dichten von Flüssigkeit und Dampf für Kohlensäure in maximo gleich etwa 2:1, während Galitzine für Aether bei einer Temperatur von  $0,45^{\circ}$  über dem kritischen Punkte einen Dichteunterschied von 35,5 Proc. berechnet. Es würde dies für die kritische Temperatur selbst einen Dichteunterschied bedeuten, welcher sich jedenfalls angenähert wie  $\sqrt{2}:1$  verhält.

Nach Berthelot's<sup>1)</sup> sicherlich sehr angenähert richtigen Berechnungen ist für ein Grammmolekül Kohlensäure das Minimalvolumen  $b_0$  beim absoluten Nullpunkte = 25,5 ccm; aus den Abweichungen von den idealen Gasgesetzen berechnete sich für die Temperatur  $0^{\circ}$  der Wert  $b_{\text{gas.}}^2) = 51,5$  ccm, welcher jedenfalls sehr angenähert als der obere Grenzwert des Volumens zu betrachten ist.

Danach verhalten sich die Volumina eines gasogenen und eines liquidogenen Kohlensäuremolecüls wie  $51,5:25,5 = 2,02:1$ .

Für das Wasserstoffmolecul berechnet sich der Grenzwert  $b_{\text{gas.}}$  aus den Abweichungen von den Gasgesetzen = 10,97 ccm; aus meinen früheren Volumenarbeiten<sup>3)</sup> berechnete ich bei  $0^{\circ}$  C. für  $\text{H}_2$   $b_{273} = 2 \times 3,1 = 6,2$  und beim absoluten Nullpunkte würde dieser Wert<sup>4)</sup> zwischen den Grenzen 5 und 5,5 liegen. Das Volumenverhältniß eines gasogenen und liquidogenen Wasserstoffmolecüls wäre somit  $2,0-2,19$ .

Aber die Berechnung ist ganz allgemein durchführbar:

Wir fanden, dass der Grenzwert  $b_{\text{gas.}} = \sqrt{2} b_k$  ist, wo  $b_k$  den dritten Teil des kritischen Flüssigkeitsvolumens bezeichnet. Nun ist nach Guldberg das Volumen der Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur höchst angenähert proportional dem Volumen beim absoluten Nullpunkte. Für  $22^{\circ}$ <sup>5)</sup> teils associirte, teils nichtassociirte Stoffe berechnete ich die Werte  $v_k/v_0$  zwischen

1) D. Berthelot, Compt. rend. 130. p. 713. 1900.

2) Für höhere Temperaturen wird dieser Wert anscheinend noch um etwa 6—8 Proc. höher, vgl. van der Waals, Contin. 1. p. 81. 1881.

3) J. Traube, Raum der Atome, F. B. Ahrens Samml. chem. Vortr. 4. p. 25. 1899.

4) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 116. 1900.

5) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 552 u. 564. 1901.

den Grenzen 3,72 und 4,01, im Mittel = 3,88. Danach ist nach van der Waals' Theorie  $b_k/b_o = 3,88/3$ . Somit wird

$$\frac{b_{\text{gas.}}}{b_o} = \frac{\sqrt{2} \times 3,88}{3} = 1,83.$$

Beachtet man, dass der Wert 3,88 sich auf etwa 4 erhöht, wenn man von den associirten Flüssigkeiten absieht, so gelangt man zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass die *Volumina eines liquidogenen und eines gasogenen Teilchens sich (angenähert) verhalten wie 2:1*.

*Dies Ergebnis steht im Einklang sowohl mit de Heen's wie Galitzine's Beobachtungen.*

Um dasselbe mit de Heen's Beobachtungen in Einklang zu bringen, welcher das Dichteverhältnis von Flüssigkeit zu Gas bei der kritischen Temperatur *in maximo* = 2,15:1 fand, haben wir uns nur zu erinnern, dass es unter Umständen möglich ist, bei der kritischen Temperatur im Flüssigkeitsraume nur liquidogene Molecüle zu haben, indem die gasogenen Molecüle, welche in der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur gelöst waren, bei derselben vorwiegend in den Dampfraum verdampft sind. Dass in der That die gasogenen Molecüle das Bestreben haben, die Flüssigkeit eher zu verlassen, als die liquidogenen, folgt aus dem Umstande, dass nach Galitzine's Beobachtungen bereits unterhalb der kritischen Temperatur die oberen Flüssigkeitsschichten geringere Dichte besitzen, als die oberen. Auch die Beobachtungen von Dwelshauvers-Dery, nach denen beim schnellen Erhitzen von Kohlensäure in geschlossenem Rohre eine *Contraction* der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur erfolgt, lässt auf eine Verdampfung der gasogenen Teilchen aus der Flüssigkeit schliessen. Nehmen wir an, dass dieselbe bei einem Teil der Versuche de Heen's eine vollständige war, was bei der Art seines Arbeitens mit dem p. 272 beschriebenen Apparat wahrscheinlich ist, so führen meine Berechnungen auch zu einer *quantitativen* Uebereinstimmung mit den Versuchen de Heen's. Auch mit Galitzine's Versuchen besteht kein Widerspruch, da nach meinen Annahmen die Dichten beim kritischen Punkte zwischen den Grenzen  $\sqrt{2}:1$  und  $2:1$  liegen müssen, je nachdem, wie gross bei den Versuchsbedingungen die Ver-

verdampfung der gasogenen Teilchen aus der flüssigen Phase gewesen ist.

Wenn wir annehmen, dass ein gasogenes Molecul ein doppelt so grosses Volumen hat, wie ein liquidogenes, so ist es leicht, mit Hülfe der Tabelle p. 284 für jede Temperatur die relative Anzahl gasogener und liquidogener Teilchen zu bestimmen, welche in der Flüssigkeit sich im Gleichgewichtszustande befinden. Es ist  $b_i = (1 - y)b_n + y b_{gas}$ . Setzen wir für  $b_n = b_0$  und für  $b_{gas} = 2 b_0$ , so wird

$$y = \frac{b_i - b_0}{b_0} = \frac{b_i}{b_0} - 1.$$

Aus der Tabelle p. 284 kann man somit ohne weiteres den Bruchteil  $y$  eines Grammmoleculs der Flüssigkeit erkennen, welcher gasogenisirt ist. Bei  $0^\circ$  C. besteht beispielsweise Aethyläther aus einer Lösung von etwa 8 Proc. gasogener Aetherteilchen in 100 liquidogenen Teilchen.

Aus der erwähnten Beziehung  $b_0 : b_k$  ergibt sich der Satz, dass bei übereinstimmenden Temperaturen (somit auch in roher Annäherung bei den normalen Siedepunkten) das Verhältnis gasogener Teilchen zu der Gesamtzahl gasogener und liquidogener Teilchen für alle Flüssigkeiten annähernd derselbe ist.

##### 5. Die Verdampfungswärme.

Wenn die hier aufgestellte Hypothese richtig ist, so wird die Volumenvergrößerung der die Moleculs zusammensetzenden Atome nicht nur oberhalb der kritischen Temperatur, sondern auch bei der gewöhnlichen Verdampfung sich geltend machen müssen. Dieselbe kommt daher besonders in Betracht bei der Berechnung der bei der Verdampfung geleisteten Arbeit, d. i. die Verdampfungswärme.

Bakker<sup>1)</sup> hat zuerst darauf hingewiesen, dass nach der Theorie von van der Waals die moleculare Verdampfungswärme gleich sein müsste:

$$\lambda = \int_{v_{fl}}^{v_{gas}} K dv + p(v_{gas} - v_{fl}),$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 519. 1895.

wenn  $v_{fl.}$  und  $v_{gas.}$  das Molecularvolumen im flüssigen und gasförmigen Zustande,  $K$  den inneren Druck und  $p$  den äusseren Atmosphärendruck bezeichnet.

Setzt man für

$$K = \frac{a}{v^2}$$

und integrirt, so wird

$$\lambda = a \left( \frac{1}{v_{fl.}} - \frac{1}{v_{gas.}} \right) + p(v_{gas.} - v_{fl.})$$

und demnach bei der gewöhnlichen Verdampfung sehr angenähert:

$$\lambda = \frac{a}{v_{fl.}} + RT.$$

Diese Gleichung ist von Nernst<sup>1)</sup> an fünf Stoffen geprüft worden. Dabei hat sich ergeben, dass die berechneten Werte in allen Fällen wesentlich geringer waren, als die beobachteten Verdampfungswärmen.

Ich habe nun die Werte  $\lambda$  nach obiger Gleichung für die in folgender Tabelle (p. 300 u. 301) enthaltenen 35 verschiedenen Stoffe berechnet, und die auf experimentellem Wege bestimmten Stoffe der molecularen Verdampfungswärme daneben gestellt. Unter  $m$  finden sich die Moleculargewichte, unter  $l$  die meist<sup>2)</sup> den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommenen Verdampfungswärmen. Die Siedetemperaturen  $T - 273$  und die zugehörigen Molecularvolumina  $v$  sind (für das Moleculargewicht  $m$  corrigirt) dem Lehrbuche für allgemeine Chemie von Ostwald<sup>3)</sup> entnommen<sup>4)</sup>,  $a_k$  bezeichnet die van der Waals'sche Constante  $a$  in Ltr.-Atm. (eine Ltr.-Atm. = 24,25 cal.) für die kritische

1) W. Nernst, Theoret. Chem. 2. p. 236. 1898.

2) Die Werte für Ammoniak vgl. E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Beibl. 23. p. 217. 1899; für Essigsäure, Octan und Decan A. Longuinine, Zeitschr. f. phys. Chem. 37. p. 505. 1901; für Sauerstoff, enthaltend 7 Proc. Stickstoff, C. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 272. 1900. Die molecularen Verdampfungswärmen von Fluorbenzol und i-Pentan sind nach der bekannten Gleichung von Clausius, vom Stickstoff nach der Regel von Trouton (Constante = 20,6) berechnet worden.

3) W. Ostwald, Allg. Chem. 1. p. 378. 1891.

4) Die Werte für Sauerstoff und Stickstoff sind erhalten von Ladenburg und Dewar, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 655. 1901.

Temperatur von Guye<sup>1)</sup> berechnet nach der Gleichung von van der Waals

$$a = \frac{27}{64} \frac{R T_k^2}{P_k},$$

die Werte  $a_T$  gelten für den normalen Siedepunkt, und sind von mir nach der Gleichung:

$$\frac{a}{v^2} (v - b) = R T,$$

unter Einsetzung der Werte  $b_T$  für die Siedetemperaturen berechnet worden.  $\lambda_{\text{beob.}}$  ist die experimentell bestimmte moleculare Verdampfungswärme. Daneben finden sich unter  $\lambda_{\text{ber.}}$  unter I die Werte, welche mit Hülfe der Werte  $a_k$  nach der Gleichung:

$$\lambda = \frac{a}{v} + R T,$$

unter II diejenigen, welche mit Hülfe der Werte  $a_T$  nach derselben Gleichung berechnet wurden.

Die Zahlen  $\lambda_{\text{beob.}}/\lambda_{\text{ber.}}$  lehren, dass die beobachtete Verdampfungswärme nicht gleich, sondern proportional der auf Grund von van der Waals' Theorie berechneten Verdampfungswärme ist, der Proportionalitätsfactor ist, je nachdem man den Wert  $a_k$  oder  $a_T$  den Berechnungen zu Grunde legt, im Mittel = 1,407 (1,414 =  $\sqrt{2}$ ) oder = 2,12.

Nur für das einatomige Quecksilber, dessen  $b$ -Wert nach p. 284 mit der Temperatur sich kaum ändert, gilt Bakker's Gleichung angenähert. Von den Werten  $\lambda_{\text{beob.}}/\lambda_{\text{ber.I}}$  zeigen grössere Abweichungen insbesondere Wasser, Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff. Nur diese Werte sind bei der Berechnung des Mittelwertes ausgenommen worden. Wasser ist stark associirt, und vermutlich die Bestimmung der kritischen Werte und der daraus abgeleiteten Constante  $a$  nicht genau. Dass letzteres für Schwefelkohlenstoff der Fall ist, folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Tabelle p. 294, und die Abweichung

1) Ph. A. Guye, Arch. Scienc. Phys. et Nat. Genf 9. p. 22. 1900. Die Werte  $a_k$  für Schwefelkohlenstoff und Chloroform wurden von mir nach der Gleichung von van der Waals

$$a = \frac{27}{64} \frac{R T_k^2}{P_k}$$

berechnet.

	<i>m</i>	<i>l</i> in cal.	<i>T</i> - 273	<i>b<sub>T</sub></i> in cc in cc in	<i>φ</i> in cc in	<i>a<sub>2</sub></i> in Ltr.-Atm.	<i>a<sub>T</sub></i> in Ltr.-Atm.	$\frac{a_2}{a_T}$	<i>λ<sub>boob.</sub></i>	<i>λ<sub>ber.</sub></i> I II	$\frac{\lambda_{ber. I}}{\lambda_{ber. II}}$	$\frac{\lambda_{boob.}}{\lambda_{ber. II}}$
Quecksilber	200,3	62,0	360,0	14,2	15,72	—	8,68	—	12400 bei 350°	— 14660	—	0,84
i-Pentan	72,1	—	28,0	87,3	117,9	18,20	11,23	1,62	6000	4340	2910	1,38
n-Hexan	86,1	—	69,0	104,1	139,8	24,58	15,37	1,60	—	—	3340	—
n-Heptan	100,1	—	98,4	119,4	162,5	30,85	18,69	1,60	—	—	3530	—
n-Octan	114,2	70,84	125,8	135,0	186,9	36,58	22,17	1,65	8090	5540	3680	1,46
Decan	142,2	60,06	159,6	—	231,3	48,59	—	—	8540	5955	—	1,43
Aethyläther	74,1	84,5	34,3	79,3	106,4	17,44	10,56	1,65	6260	4590	3020	1,37
Aethylchlorid	64,5	89,3	12,0	—	71,2	11,22	—	—	6160	4390	—	1,40
Chloroform	119,4	58,5	60,9	—	84,5	14,71	—	—	6985	4880	—	1,43
Kohlenstofftetra- chlorid	153,8	46,35	76,2	78,1	103,7	19,20	12,04	1,60	7130	5185	3510	1,37
Zinntrichlorid	260,3	30,53	112,5	97,2	131,1	26,94	16,05	1,68	7950	5750	3740	1,38
Schwefelkohlenstoff	76,1	86,67	46,2	—	62,1	11,20	—	—	6600	5010	—	(1,32)
Diäthylamin	73,1	91,0	53,0	—	109,4	17,0	—	—	6650	4430	—	1,50
Benzol	78,04	93,45	80,25	72,1	96,2	18,36	11,13	1,65	7290	5050	3510	1,44
Fluorbenzol	96,06	—	85,1	76,7	101,9	19,95	12,11	1,65	7600	5500	3600	1,38
Chlorbenzol	112,45	—	132,0	86,3	114,3	25,54	15,51	1,65	8100	—	4100	—
Toluol	92,1	82,55	110,3	—	118,8	24,03	—	—	7600	5700	—	1,35
m-Xylol	106,1	78,25	139,9	—	140,0	30,39	—	—	8800	6080	—	1,36
Aethylbenzol	106,1	76,40	134,7	—	139,3	28,63	—	—	8110	5795	—	1,40

Chlorbenzol	112,45	—	132,0	86,3	—	116,8	24,08	15,51	1,65	7600	4100	1,95	1,98
Toluol	92,1	82,55	110,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m-Xylol	106,1	78,35	139,9	—	140,0	80,89	—	—	—	8800	6090	1,86	—
Aethylbenzol	106,1	76,40	134,7	—	139,8	28,63	—	—	—	8110	5795	1,40	—
Propylbenzol	120,1	71,75	157,2	—	162,2	35,89	—	—	—	8620	6220	1,39	—
Cymol	134,2	66,3	175,0	—	184,9	42,20	—	—	—	8900	6430	1,38	—
Methylformiat	60,0	116,1	32,9	47,6	62,7	11,38	6,54	1,74	6970	5010	3140	1,39	2,22
Aethylformiat	74,05	99,3	54,0	—	84,7	15,68	—	—	—	7350	5140	—	1,43
Aethylacetat	88,1	86,7	75,9	78,7	106,0	20,47	11,79	1,70	7640	5380	3990	1,42	2,22
Methylpropionat	88,1	84,2	80,0	76,4	104,6	20,24	11,24	1,80	7420	5400	3300	1,37	2,25
Aethylpropionat	102,1	77,1	98,7	—	128,1	25,55	—	—	—	7870	5580	—	1,41
Methylisobutyrat	102,1	75,5	92,5	—	126,7	24,52	—	—	—	7710	5420	—	1,42
Ammoniak	17,0	329,0	— 38,5	—	29,2	4,01	—	—	—	5600	3800	—	1,47
Sauerstoff (7 Proc. Stickstoff)	32,0	50,8	—183,0	—	28,2	1,33	—	—	—	1620	1320	—	(1,23)
Stickstoff	28,1	—	—194,4	—	33,2	1,35	—	—	—	1620	1140	—	1,42
Schweflige Säure	64,1	95,0	10,0	—	43,9	6,61	—	—	—	6090	4175	—	1,46
Methylalkohol	32,0	267,48	64,5	32,8	42,8	9,53	5,08	1,88	8570	6070	3550	1,41	2,41
Aethylalkohol	46,05	205,1	78,1	—	62,3	15,22	—	—	—	9440	6620	—	1,43
Essigsäure	60,0	89,8	119,2	48,0	63,8	17,60	8,29	1,90	7470	5390	3930	1,39	1,90
Wasser	18,0	536,5	100,0	15,5	18,9	5,77	3,29	1,70	9660	8190	4980	(1,18)	1,94
											Mittelwert	1,407	2,12

bei dem mit 7 Proc. Stickstoff verunreinigten Sauerstoff ist nicht auffallend.

Die Abweichungen bei den übrigen 28 Stoffen vom Mittelwerte betragen in maximo  $\pm 5$  Proc., und es ist, besonders hervorzuheben, dass die stark associirten Stoffe, wie Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure etc., sich obigem Satze fügen. Was die Werte  $\lambda_{\text{beob.}}/\lambda_{\text{ber. II}}$  betrifft, so scheinen die associirten Stoffe sich mehr oder weniger von den übrigen Stoffen zu unterscheiden.

Nach unserer Hypothese ist nun die grosse Differenz zwischen beobachteter und berechneter Verdampfungswärme leicht verständlich.

Bakker's Gleichung berücksichtigt nicht die Arbeit, welche zu leisten ist, um die liquidogenen Molecüle, d. h. den inneren Druck  $K$  um die Volumendifferenz des gasogenen und liquidogenen Molecüles zu heben. Die mathematische Ergänzung der Bakker'schen Formel nach dieser Richtung unterliegt vorläufig gewissen Bedenken, unter allen Umständen muss diese Arbeit aber der Grösse  $a/v$  proportional sein.

Es ist indessen nicht ohne weiteres erlaubt, die Differenz von  $\lambda_{\text{beob.}} - \lambda_{\text{ber. II}}$  gleich der Umwandlungswärme eines Grammmolecüles liquidogener Teilchen in gasogene Teilchen zu setzen, denn zwei Umstände sind zu berücksichtigen:

1. berechnet sich aus dem Vergleiche von  $b_T$  und  $b_0$  in Tabelle p. 284 u. 300, dass bei den normalen Siedepunkten im Mittel der  $9/100^{\text{ste}}$  Teil eines Grammmolecüles bereits im gasogenen Zustand in der Flüssigkeit enthalten ist.

2. ist nach der Gasogenisirung des Molecüles die weitere Verdampfungsarbeit nicht

$$\frac{a_T}{v_{\text{liq.}}} + R T,$$

sondern

$$\frac{a_T}{v_{\text{gasog.}}} + R T.$$

Setzen wir nach p. 296 das Volumen eines gasogenen Molecüles gleich dem zweifachen Volumen des liquidogenen Molecüles, so wird unter Berücksichtigung von 1. diese Arbeit gleich

$$\frac{a_T}{2 \frac{100 - 9}{100} v} + R T = \frac{a_T}{1,82 v} + R T,$$



wenn  $v$  (annähernd) das Molecularvolumen der Flüssigkeit darstellt.

Für Aethyläther ist beispielsweise nach Tabelle p. 300

$$\frac{a_T}{v} + R T = 3020 \text{ cal.},$$

folglich:

$$\frac{a_T}{1,82 v} + R T = 1930 \text{ cal.},$$

folglich die Arbeit, welche der Gasogenisirung von

$$\frac{100 - 9}{100} = \frac{91}{100}$$

Grammmoleculen entspricht, gleich:

$$\lambda_{\text{beob.}} - 1930 = 6260 - 1930 = 4330 \text{ cal.}$$

Die Gasogenisirung eines ganzen liquidogenen Grammmoleculs erfordert demnach eine Wärmemenge von

$$\frac{100}{91} 4330 = 4760 \text{ cal.}$$

Weiter unten auf p. 306 finden sich die auf diesem Wege berechneten Gasogenisirungswärmen für eine Anzahl von Stoffen.

Es sei übrigens bemerkt, dass die Gleichung von Bakker

$$\lambda = \frac{a}{v} + R T$$

nicht im Einklang steht mit der Gleichung von Stefan<sup>1)</sup>, nach welcher durch Herstellung einer Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und Verdampfungswärme angenähert

$$\frac{1}{2} \lambda = K v = \frac{a}{v}$$

oder

$$\lambda = \frac{2 a}{v}$$

zu setzen sein würde.

1) W. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 2. p. 146. 1899.

Auch die Ungültigkeit der Gleichung

$$\lambda = R T \ln \frac{v_{\text{gas.}} - b}{v_{\text{fl.}} - b},$$

auf welche ich an anderer Stelle<sup>1)</sup> verwiesen habe, hängt offenbar damit zusammen, dass bei der Ableitung dieser Gleichung dasselbe Glied vernachlässigt wurde, wie in Bakker's Gleichung.

Ob im kritischen Punkte die Verdampfungswärme gleich 0 zu setzen ist, wie man dies nach den Versuchen von Mathias<sup>2)</sup> annehmen müsste, scheint mir doch nach dem Versuche von Villard etwas zweifelhaft zu sein. Die bekannte Gleichung von Clausius

$$\lambda = T \frac{d p}{d T} (v_{\text{gas.}} - v_{\text{fl.}})$$

würde nur dann zu dem Werte  $\lambda = 0$  führen, wenn  $v_{\text{gas.}} = v_{\text{fl.}}$  ist.

Nach der hier besprochenen Hypothese würde

$$\lambda_k = 0,41 T_k \frac{d p}{d T} v_k$$

werden müssen. Der Verlauf der Temperaturcurven der Verdampfungswärmen und die Gültigkeit von Trouton's Regel scheint mir eher für diese Ansicht, als die Ansicht  $\lambda = 0$  zu sprechen; doch liegt hier noch in Anbetracht der Messungen von Mathias eine Frage vor, deren Entscheidung von Bedeutung ist.

Auf das bemerkenswerte Verhalten des einatomigen Quecksilbers sei nochmals verwiesen. Hier ändert sich  $b$  innerhalb eines Temperaturintervalles von mehr als  $600^\circ$  nur um 1 bis 2 Proc., und Bakker's Gleichung ist annähernd gültig. Es scheint hiernach, als ob eine Gasogenisirung der Molecüle für einatomige Elemente nicht stattfände.

## 6. Die Gasogenisirungswärme.

Nach unserer Hypothese findet sich für jede Temperatur in der flüssigen (wie gasförmigen) Phase ein bestimmtes Mengen-

1) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 554. 1901.

2) E. Mathias, Ann. de Chim. et Phys. 21. p. 69. 1890.

verhältnis gasogener und liquidogener Molecüle im Gleichgewicht. Dieses Mengenverhältnis, welches gleich ist der Gleichgewichtsconstante  $K$ , ist in einfachster Weise zu berechnen. Nach p. 297 ist

$$y = \frac{b_i}{b_o} - 1$$

der Bruchteil eines Grammmolecüles der Flüssigkeit, welches gasogenisirt ist, oder das Verhältnis der Anzahl gasogenisirter Molecüle im Verhältnis zu der Gesamtsumme gasogener und liquidogener Molecüle. Es ist danach die Gleichgewichtsconstante

$$K = \frac{y}{100 - y}.$$

Die Aenderung der Gleichgewichtsconstante mit der Temperatur gestattet uns nun aber mit Hülfe von van't Hoff's bekannter Gleichung

$$q = - R T^2 \frac{d \ln K}{d T},$$

welche integrirt auf die bequeme Form<sup>1)</sup> gebracht werden kann:

$$q = - \frac{4,584 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.},$$

die bei der Gasogenisirung eines liquidogenen Grammmolecüles absorbirte Wärmemenge zu berechnen.

Diese Berechnung ist für eine Anzahl Stoffe mit Hülfe der Tabelle p. 284 von mir ausgeführt worden. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur sind die Aenderungen der Gleichgewichtsconstanten hinlänglich gross, um die Gleichung anwenden zu können. Die Temperaturintervalle  $T_2 - T_1$  wurden von der kritischen Temperatur ausgehend innerhalb der Grenzen 30–80° gewählt.

Die folgende Tabelle enthält zunächst die berechneten Einzelwerte von  $q$ , sodann die Mittelwerte (abgesehen von den stark associirten Stoffen Methylalkohol, Essigsäure und Wasser) nach der Grösse geordnet; und daneben finden sich die nach Bakker's Formel nach p. 303 aus der Verdampfungswärme berechneten Gasogenisirungswärmen.

1) W. Nernst, Theoret. Chem. 2. p. 597. 1898.

## Gasogenisirungswärmen:

	Aus der Gleich- gewichtsconstante		Mittel- wert	Aus der Ver- dampfungswärme
i-Pentan	3300	3700	3500	4500
Aethyläther	4200	4200	4200	4800
Kohlenstofftetrachlorid	4900	—	4900	5400
Benzol	4400	5400	4900	5550
Methylformiat	4700	5800	5250	5500
Zinntrichlorid	5100	5900	5500	6100
Fluorbenzol	4700	6800	5750	5800
Methylpropionat	5500	6600 5500	5900	5800
Chlorbenzol	6000	—	6000	6000
Aethylacetat	6000	7000 5800	6300	6000
n-Octan	6300	8600 7400	7400	6300
Methylalkohol	7000	—	7000	6900
Essigsäure	5300	6700	6000	5450
Wasser	—	—	—	7200

Wie man zunächst erkennt, zeigen sich aus leicht erklärlichen Gründen für die nach van't Hoff's Gleichung berechneten Absorptionswärmen zum Teil so erhebliche Abweichungen, dass man nur von einer *rohen* Annäherung der Mittelwerte sprechen darf.

Dennoch erscheint mir diese Tabelle von grosser Bedeutung zu sein. Nicht nur dem Vorzeichen und der Grössenordnung nach stimmen die auf zwei so verschiedenen Wegen berechneten Gasogenisirungswärmen überein, sondern der Gang der beiden Zahlenreihen ist unverkennbar derselbe.

*Diese Tabelle dürfte daher wohl als ein sehr wertvolles Kriterium für die Richtigkeit meiner Hypothese angesehen werden können.*

## 7. Die Theorie der Lösungen.

Nach unserer Hypothese ist das Molecül einer Flüssigkeit im allgemeinen nur dann verdampfbar, wenn dasselbe in den gasogenisirten Zustand<sup>1)</sup> übergeführt wurde. Daher ist der Dampfdruck einer homogenen Flüssigkeit in erster Linie der Zahl der gasogenen Teilchen proportional.

1) Sollte sich die hier aufgestellte Theorie bestätigen, so schlage ich vor, die gasogenen und liquidogenen Teilchen als *Gasonen* und *Fluidonen* zu bezeichnen.

Die Auflösung eines nicht flüchtigen Stoffes in einem Lösungsmittel bewirkt nun eine Verminderung des Dampfdruckes; dieses bedeutet im Sinne unserer Hypothese eine Verminderung der Zahl der gasogenen Teilchen oder der Verdampfungsfähigkeit der gasogenen Teilchen.

Bei den normalen Siedepunkten enthalten nun die verschiedenen Lösungsmittel die annähernd gleiche Anzahl gasogener Teilchen, etwa 9 Proc. auf die Gesamtzahl aller Teilchen berechnet.

Lösen wir nun einen Stoff, beispielsweise Zucker in Wasser, so haben wir gleichsam zwei Molecülgattungen gelöst: gasogene Wasserteilchen und Zuckermolecüle, die sich ständig treffen; danach liegt die Annahme nicht fern, dass vorübergehend *labile* Verbindungen zwischen Zuckermoleculen und gasogenen Teilchen eintreten, die auch in Anbetracht der auftretenden Contractionen sich als eine vorübergehende oder dauernde Liquidogenisirung der gasogenen Teilchen geltend machen könnten. Jedenfalls wird infolge dieser Bindungen ein Teil der gasogenisirten Teilchen an der Verdampfung verhindert. Nimmt man *labile* Verbindungen an, so wird in einem bestimmten Zeitmoment ein in Wasser gelöstes Zucker-, Harnstoff-, Alkoholmolecül auch nur *ein* gelöstes gasogenes Teilchen binden und für die Verdampfung unbrauchbar machen können. Hierfür spricht auch die früher von mir<sup>1)</sup> festgestellte Thatsache, der zufolge ein Grammmolecül eines beliebigen in Wasser gelösten Nichtleiters in verdünnter Lösung annähernd die gleiche Contraction des Wassers hervorbringt.

Diese einfachen Anschauungen führen ohne weiteres zu den Dampfdruckgesetzen von Raoult, und damit zu den Gesetzen der osmotischen Theorie.

Es sei  $p_0$  der Dampfdruck eines Lösungsmittels,  $p_1$  derjenige einer Lösung; die Zahl der gasogenen Teilchen des Lösungsmittels sei  $N$ , die Zahl der Teilchen des beliebigen gelösten, nicht flüchtigen Stoffes (Nichtleiters) sei  $n$ . Nimmt man alsdann an, dass in einem bestimmten Zeitmoment immer ein Teilchen dieses gelösten Stoffes mit *einem* gasogenen Teilchen

1) J. Traube, F. W. Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 4. p. 47. 1899; Wied. Ann. 62. p. 490. 1897.

verbunden ist — eine Annahme, zu der der Contractionssatz und die kinetische Theorie berechtigt —, so verhalten sich die Dampfdrucke wie die Zahl der verdampfbaren gasogenen Teilchen, d. i.

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{N-n}{N} \quad \text{oder} \quad \frac{p_0 - p_i}{p_0} = \frac{n}{N},$$

d. i. *das bekannte Gesetz von Raoult.*

Da ferner bei den Siedepunkten die Zahl der gasogenen Teilchen, berechnet auf die Gesamtzahl der Teilchen in den verschiedenen Lösungsmitteln, annähernd constant ist, so folgt auch in derselben Weise *das zweite Dampfdruckgesetz von Raoult*, welches besagt, dass die relative Dampfdruckverminderung einer gleichen Anzahl Grammmolecüle beliebiger Stoffe in 100 Grammmolecülen beliebiger Lösungsmittel gelöst annähernd constant sein muss.

Bei der nahen Beziehung von Siedepunkt, Gefrierpunkt, osmotischem Druck etc. zum Dampfdruck ergeben sich auch alle weiteren Sätze von van't Hoff's Theorie aus unserer Hypothese.

Da die Zahl der gasogenen Teilchen bei den normalen Siedepunkten nur etwa 9 Proc. und bei gewöhnlicher Temperatur für Wasser etc. noch weniger beträgt, so ergibt sich hieraus die ungefähre Grenze der Concentrationen, bis zu welchen die Gesetze der osmotischen Theorie noch gültig sein können.

Von besonderem Interesse ist nun aber das Verhalten der Elektrolyte. Die Contraction, welche durch ein Grammmolecül Natriumchlorid, Natriumsulfat in verdünnter wässriger Lösung herbeigeführt wird, ist nach meinen früheren Mittheilungen annähernd zweimal bez. dreimal so gross, als diejenige, welche ein Grammmolecül Alkohol, Zucker etc. hervorbringt; d. h. in die Sprache unserer Hypothese übersetzt, dass ein Molecül Natriumchlorid in verdünnter Lösung zwei gasogene Teilchen mit sich vereinigt und an der Verdampfung hindert. Bei dem elektrochemischen Gegensatz von Natrium und Chlor kann dies nicht weiter auffallen. Es ist hierbei aber für die Ableitung der osmotischen Formeln absolut gleichgültig, ob wir annehmen, dass Chlor und Natrium in dem Molecül stets verbunden bleiben, oder ob wir mit Clausius die *weit wahrscheinlichere* Annahme machen, dass ständige Dissociationen und

Theo

Asso  
Ums  
den  
brau  
entbe  
Lösun  
elekt  
eine  
über

chem  
nehm  
ist,  
chem

von  
bere  
aus  
dass  
Clav

sung  
weil  
sehr  
wie  
zusa  
liqui  
der

Hyp  
solte  
Gase  
bleib

4. p.

Associationen der gelösten Teilchen stattfinden. Unter allen Umständen wird aber hier, ohne dass wir das Geringste von den Erfolgen der elektrolytischen Dissociationstheorie aufzugeben brauchen, die ganz unannehmbare Hypothese von Arrhenius entbehrlich, dass nur dissociirte Teilchen in den verdünntesten Lösungen umherschwimmen sollen, welche infolge ihrer grossen elektrischen Ladungen zwar unter Umständen (Diffusion etc.) eine elektrische, aber keine chemische Wirkung aufeinander ausüben sollen.

Der hier hergestellte Gegensatz von elektrischen und chemischen Kräften ist für einen Chemiker durchaus unannehmbar in einer Zeit, wo die Chemie immer mehr bestrebt ist, oder sein sollte, die Gleichheit der elektrischen und chemischen Kräfte insbesondere bei Elektrolyten nachzuweisen.

Immer mehr häufen sich die Bedenken gegen die Theorie von Arrhenius, die ich von jeher bekämpft zu haben nicht bereue, und ich betrachte es daher als einen Erfolg der hier aus ganz fernliegenden Thatsachen abgeleiteten Hypothese, dass sie eine Rückkehr zu den alten Anschauungen von Clausius ermöglicht.

Wie weit die übrigen elektrischen Eigenschaften der Lösungen zu unserer Hypothese in Beziehung stehen, soll einstweilen offen gelassen werden. Wahrscheinlich ist es, dass die sehr grossen Contractionen, welche gelöste Salze in Methyl- wie auch Aethylalkohol hervorbringen<sup>1)</sup>, mit dem Umstande zusammenhängen, dass der Unterschied eines gasogenen und liquidogenen Molecüles bei Methylalkohol etc. grösser ist als der gleiche Unterschied für Wasser.

#### 8. Schlussbetrachtungen.

Es ist leicht einzusehen, dass die hier ausgesprochene Hypothese, sofern sie vor einer weiteren Prüfung bestehen sollte, auf die verschiedensten Erscheinungen des Gebietes der Gase und besonders der Flüssigkeiten nicht ohne Einfluss bleiben könnte.

1) J. Traube, F. W. Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 4. p. 6 u. 19. 1899.

Insbesondere wäre die Frage zu erwägen, ob nicht in manchen Fällen, in denen man auf Grund von Dampfdichtebeobachtungen oder osmotischen Methoden auf eine Vergrößerung des Moleküles schliesst, die Annahme zweier Molekülarten, welche verschiedenen Raum einnehmen, in Betracht kommen könnte.

Als Beispiel sei das Verhalten des Schwefeldampfes erwähnt.

Nach den Untersuchungen von H. Biltz<sup>1)</sup> nimmt dessen Dichte für niedere Temperaturen bis zu 800° ständig ab, und bleibt dann entsprechend der Formel  $S_2$  constant. Der Schluss von Biltz, dass demgemäss im Dampfungszustand nur Moleküle  $S_2$  bestehen könnten, und die höheren Dichten dadurch zu stande kämen, „dass der Dampf noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sei“, wird zwar mit Recht von Ramsay<sup>2)</sup> als nicht hinreichend bewiesen angesehen, indessen habe ich darauf hingewiesen<sup>3)</sup>, dass auch Trouton's Gleichung nicht mit der Annahme grösserer Moleküle als  $S_2$  im Einklang zu stehen scheint, und auch Bodenstein's Beobachtungen<sup>4)</sup> über die Geschwindigkeit der Schwefelwasserstoffbildung verdienen in dieser Hinsicht vielleicht einige Beachtung.

Ferner wäre das Gebiet der Löslichkeitserscheinungen, insbesondere die Gasabsorption, vom Standpunkte dieser Hypothese aus zu untersuchen. Manche Erscheinungen (Henry's Gesetz, das Verhalten der Mineralwässer etc.) sprechen dafür, dass Gasmoleküle in gasogener wie liquidogener Form sich lösen können. Auch käme in Betracht das Gebiet der Oberflächenspannung und dasjenige der spezifischen Wärmen. Der Umstand, dass bei den Siedepunkten die spezifische Wärme des Dampfes nicht gleich, sondern wesentlich geringer ist, als diejenige der Flüssigkeit, ist auf Grund der bisherigen Anschauungen sehr rätselhaft<sup>5)</sup>, wird aber im Lichte der hier

1) H. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. p. 940. 1888.

2) W. Ramsay, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. p. 67. 1889.

3) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **31**. p. 1564. 1898.

4) M. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. p. 326. 1900.

5) W. Nernst, Theor. Chem. **2**. p. 62. 1898; G. N. Lewis, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**. p. 379, 385, 387. 1900.



besprochenen Hypothese leicht verständlich. Endlich liegt es sehr nahe, gewisse merkwürdige Beobachtungen bei der kritischen Lösungstemperatur in engste Beziehung zu setzen zu obiger Hypothese, insbesondere die zuerst von Rothmund<sup>1)</sup> beschriebene Erscheinung einer starken Opalescenz, welche bei den meisten Flüssigkeitspaaren oberhalb der kritischen Lösungstemperatur eintritt. Eine Deutung dieser Erscheinungen fände man in der Annahme, dass hier zwei Molecularten derselben Flüssigkeit vorliegen, deren Löslichkeit in der zweiten Flüssigkeit verschieden ist.

Berlin, Techn. Hochschule, Februar 1902.

1) V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 26. p. 493. 1898;  
J. Friedländer, ibid. 38. p. 385. 1901.

(Eingegangen 15. März 1902.)

#### 4. *Studien zur Theorie der Lichterscheinungen; von A. Korn und K. Stoeckl.*

##### I. Das Zeeman'sche Phänomen.

Ein grosser Teil der Theorie der Lichterscheinungen lässt sich auf die Discussion der Lösungen von partiellen Differentialgleichungen der Form:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = k^2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

bei gegebenen Grenzbedingungen zurückführen. In diesen mathematischen Untersuchungen ist es im allgemeinen ziemlich gleichgültig, welche Grundvorstellungen man sich über die Lichterscheinungen macht, ob man die älteren elastischen Theorien oder die neueren elektromagnetischen Theorien zu Grunde legt. *Nicht* einordnen lassen sich in diesen Teil der theoretischen Optik gerade diejenigen Erscheinungen, welche geeignet sind, uns einen Einblick in den Zusammenhang mit anderen physikalischen Erscheinungen und damit auch einen Einblick in die Mechanik der optischen Phänomene zu gewähren, so vor allem:

##### I. Die magneto-optischen Erscheinungen:

das Phänomen von Zeeman,  
die magnetische Drehung der Polarisationssebene,  
das Phänomen von Kerr.

##### II. Die Erscheinungen der Dispersion.

##### III. Die Aberration des Lichtes.

Gerade mit diesen Erscheinungen werden sich unsere theoretischen Studien befassen, und zwar stellen wir uns von vornherein auf *den* Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie, bei welchem der Lichtvector (der Vector der elastischen Verrückung in den früheren Theorien) mit dem Vector der elektrischen Kraft ( $X, Y, Z$  bei Hertz) proportional angenommen wird.

Wir werden dabei zeigen, dass die mechanischen Vorstellungen über die elektrischen Erscheinungen, welche der

hydrodynamischen Theorie zu Grunde liegen, sich ganz besonders zur Klärung der zu analysirenden Erscheinungen eignen.

Nach diesen Vorstellungen sind an jeder Stelle eines elektromagnetischen Feldes (mechanische) Geschwindigkeiten von der folgenden analytischen Form vorhanden:

$$(A) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ v = v_0 + v_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + v_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ w = w_0 + w_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + w_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \end{cases}$$

wo  $T$  eine gegen die Schwingungsdauer der Lichtschwingungen des sichtbaren Spectrums ausserordentlich kleine Zeitdauer vorstellt;  $u_0, v_0, w_0$  werden als die sichtbaren Geschwindigkeiten bezeichnet,  $u_1, v_1, w_1$  sind (bei den Bezeichnungen von Hertz) mit  $XYZ$ ,  $u_2, v_2, w_2$  mit  $LMN$  proportional.

Der Aether wird als eine (für rasche Bewegungen) incompressible Flüssigkeit, ein Leiter als ein mit Reibung begabtes continuirliches Massensystem vorausgesetzt, ein Dielectricum im allgemeinsten Sinne des Wortes besteht aus dem Aether und eingelagerten leitenden Teilchen, die aber im allgemeinen in genügender Entfernung voneinander sind, sodass die Reibungskräfte<sup>1)</sup> nicht ins Spiel kommen.

Bei diesen Vorstellungen wird eine ebene, transversale und homogene Lichtwelle in der Richtung der  $z$ -Axe analytisch durch die Formeln dargestellt:

$$(B) \quad \begin{cases} u_1 = a \cos \left( \frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right) 2\pi, \\ v_1 = b \cos \left( \frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} + \varepsilon \right) 2\pi, \\ w_1 = 0, \end{cases}$$

wo  $a, b, \tau, \lambda, \delta, \varepsilon$  Constanten sind,  $\tau$  als die Schwingungsdauer,  $\lambda$  als die Wellenlänge für die betreffende Lichtwelle bezeichnet wird; ist  $b = 0$ , so heisst die Welle in der Richtung der  $y$ -Axe

1) Die Maxwell'schen Abstossungskräfte umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung.

polarisirt, ist  $a=0$ , so heisst sie in der Richtung der  $x$ -Axe polarisirt. Unter diesen Grundvorstellungen werden wir die Maxwell'schen Ideen in einer rein mechanischen Richtung weiterführen.

Wir beginnen mit dem Zeeman'schen Phänomen, dessen Entdeckung gerade durch die elektromagnetische Theorie, im besonderen durch die bedeutenden theoretischen Arbeiten von Lorentz<sup>1)</sup> veranlasst worden ist.

### § 1.

Die von Zeeman<sup>2)</sup> entdeckten Erscheinungen, um deren Erklärung es sich handelt, sind folgende:

Die Farbe (d. h. die Schwingungsdauer) der von einer Lichtquelle ausgehenden Lichtschwingungen kann durch ein starkes Magnetfeld beeinflusst werden. Dies äussert sich dadurch, dass die den Eigenschwingungen eines leuchtenden Gases entsprechenden Spectrallinien durch ein starkes Magnetfeld in zwei, drei oder vier getrennte Linien zerlegt werden können, und zwar ist im Einzelnen die Erscheinung folgendermaassen:

1. Nimmt man die Richtung der Lichtwelle zur  $z$ -Axe und ist das magnetische Feld  $\parallel$  der  $z$ -Axe, so teilt sich die Linie in zwei in Bezug auf die ursprüngliche symmetrische Linien, von denen die eine links, die andere rechts circular polarisirt ist.

2. Ist das magnetische Feld  $\parallel$  der  $x$ -Axe, so ergeben sich drei Linien, von denen die eine, mit der ursprünglichen zusammenfallende, in der Richtung der  $y$ -Axe polarisirt ist, während die beiden übrigen, symmetrisch zur ursprünglichen Linie, Polarisation in der Richtung der  $x$ -Axe aufweisen; in einigen Fällen ist es Cornu<sup>3)</sup> gelungen, auch die mittlere, Polarisation in der Richtung der  $y$ -Axe zeigende Linie in

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leyden 1895.

2) P. Zeeman, Phil. Mag. (5) 43. p. 226. 1897; Éclair. électr. 11. p. 513. 1897 und 13. p. 274. 1897.

3) A. Cornu, Compt. rend. 126. 1898; Éclair. électr. 14. p. 185. 1898.

zwei zur ursprünglichen symmetrische Linien mit Polarisation in der Richtung der  $y$ -Axe zu zerlegen. In anderen Fällen ergibt sich nach Becquerel und Deslandres<sup>1)</sup> ein Triplet, dessen mittlere Linie in der Richtung der  $y$ -Axe polarisirt ist, während die beiden äusseren Linien Polarisation in der Richtung der  $x$ -Axe aufweisen.

Die bisherigen Erklärungen<sup>2)</sup> beruhen auf den Ideen von Lorentz, nach welchen die elektrischen Erscheinungen von positiven und negativen Elementarteilchen hervorgerufen werden, durch deren Lage und Bewegung das elektromagnetische Feld bestimmt ist.

Die Erklärung, welche wir hier entwickeln werden, geht auf die in den Faraday-Maxwell'schen Ideen, ganz besonders in Maxwell's grossem Werke wieder und immer wieder auftauchende — in keinem Zusammenhang mit den Formeln des Systems stehende — Vorstellung zurück, dass an einem magnetischen Teilchen etwas wie eine *Rotation* um seine Axe mit einer dem Momente proportionalen Rotationsgeschwindigkeit vor sich gehe. Diese Vorstellung drängte sich den beiden Forschern in zwingender Weise bei den Versuchen auf, die Drehung der Polarisationsebene durch ein magnetisches Feld zu erklären. Dieselbe Vorstellung ist auch geeignet, das Zeeman'sche Phänomen der elektromagnetischen Lichttheorie unterzuordnen, und es ist unzweifelhaft, dass Faraday seine — damals allerdings erfolglosen — Versuche, einen Einfluss des magnetischen Feldes auf die Farbe einer Lichtwelle zu erhalten, im Anschluss an die aus dieser Vorstellung sich ergebenden theoretischen Folgerungen angestellt hat.

Es gelingt, mit Hülfe dieser Faraday-Maxwell'schen Hypothese, dass magnetische Teilchen um ihre Axen Rotationen ausführen, deren Geschwindigkeiten ihren bez. Momenten proportional sind, die Zeeman'schen Doublets und Triplets aus den Formeln der Maxwell'schen Theorie abzuleiten; wir

1) H. Becquerel u. H. Deslandres, *Éclair. électr.* 15. p. 173. 1898.

2) Man vgl. neben den Ausführungen Zeeman's auch H. Poincaré, *Électricité et optique*, 1901; ferner A. A. Michelson, *Phil. Mag.* 44. p. 109. 1897; G. F. Fitzgerald, *Proc. Roy. Soc.* 63. p. 31. 1898; W. Voigt, *Wied. Ann.* 67. p. 345. 1899.

werden uns hierbei einer Methode bedienen, welche Drude<sup>1)</sup> bei seiner eleganten Entwicklung der Dispersionstheorie benutzt hat, und in jedem Dielektricum die eingelagerten leitenden Teilchen auch als magnetische Teilchen ansehen, deren Axen ungeordnet liegen, wenn kein magnetisches Feld vorhanden ist, während die Axen durch ein magnetisches Feld gerichtet werden.

Für diese Untersuchung machen wir zunächst von den besonderen mechanischen Vorstellungen über die elektrischen Erscheinungen der hydrodynamischen Theorie gar keinen Gebrauch, sondern benutzen lediglich die Formeln der Maxwell'schen Theorie in Verbindung mit der soeben erwähnten Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese.

Wir gehen hierauf aber einen Schritt weiter und zeigen, dass auf Grund der hydrodynamischen Theorie diese Faraday-Maxwell'sche Annahme ihrer Eigenschaft als einer völlig neu zu den Formeln der Maxwell'schen Theorie hinzuzunehmender Hypothese entkleidet werden kann und eine rein mechanische Deutung zulässt: Jedes mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit rotirende Teilchen (ein für uns wichtiges Beispiel ist die Erde) ist infolge der universellen Pulsationen, welche man als die Ursache der Gravitation auffassen kann, auch ein magnetisches Teilchen<sup>2)</sup>, dessen Axe mit der Rotationsaxe zusammenfällt und dessen Moment der Rotationsgeschwindigkeit proportional ist. Die in dem dielektrischen Medium eingelagerten Teilchen werden mit Rotationen begabt sein, deren Axen im allgemeinen ganz ungeordnet liegen werden; d. h. nach dem obigen haben wir in dem Dielektricum eingelagerte magnetische Teilchen, die um ihre Axen Rotationen ausführen, und diese Axen sind im allgemeinen ungeordnet; wenn aber ein magnetisches Feld vorhanden ist, so werden diese Axen gerichtet, und wir gelangen so zu einer rein mechanischen Erklärung der Faraday-Maxwell'schen Vorstellung, durch welche man die Zeeman'schen Doublets und Triplets aus der elektromagnetischen Lichttheorie ableiten kann; wir

1) P. Drude, *Physik des Aethers*, p. 518 ff. Stuttgart 1894.

2) A. Korn, *Sitzungsber. d. math.-phys. Kl. d. bayer. Akad. d. Wissensch.* 28. p. 129. 1898.

werden am Schluss zeigen, wie auch die Cornu'schen Quadruplets auf Grund der hydrodynamischen Theorie der elektrischen Erscheinungen einer einfachen Erklärung fähig sind.

## § 2.

Wir geben zunächst die Ableitung der Formeln für das Zeeman'sche Doublet und Triplet aus der elektromagnetischen Theorie mit Hülfe der Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese.

Wir greifen ein leitendes Teilchen heraus, welches in einem Dielektricum eingelagert ist, etwa in der Form eines dünnen Blättchens senkrecht zur  $x$ -Axe. Durch irgend eine Anfangsursache sei eine Strömung von der einen zu der anderen (zur  $x$ -Axe senkrechten) Grenzfläche erzeugt, dann gilt für die Stromcomponente  $i_x$  in der Richtung der  $x$ -Axe die Gleichung:

$$(1) \quad i_x \cdot w = V_1^x - V_2^x - l \cdot \frac{d i_x}{d t},$$

in der  $w$  und  $l$  Constanten sind, während  $V_1^x - V_2^x$  die Potentialdifferenz der beiden zur  $x$ -Axe senkrechten Grenzflächen vorstellt, eine Formel, zu der man auf Grundlage jeder der vorhandenen Theorien der elektrischen Erscheinungen gelangt<sup>1)</sup>, und ebenso muss die Formel:

$$(2) \quad i_x = -C \frac{d(V_1^x - V_2^x)}{d t}$$

aus jeder Theorie folgen, wenn man wieder unter  $C$  eine Constante versteht.

Denken wir uns das leitende Teilchen als einen Würfel, dessen Seitenflächen bez. der  $yz$ -,  $zx$ -,  $xy$ -Ebene parallel sind, so können wir entsprechend (1) und (2) die beiden Formelgruppen aufstellen:

$$(1) \quad \begin{cases} i_x w = V_1^x - V_2^x - l \cdot \frac{d i_x}{d t}, \\ i_y w = V_1^y - V_2^y - l \cdot \frac{d i_y}{d t}, \\ i_z w = V_1^z - V_2^z - l \cdot \frac{d i_z}{d t}; \end{cases}$$

1) Man vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, Formel (62), p. 521 (in derselben ist  $X' = 0$  zu setzen).

2) l. c. Formel (63), p. 521.

$$(2') \quad \begin{cases} i_x = -C \frac{d(V_1^x - V_2^x)}{dt}, \\ i_y = -C \frac{d(V_1^y - V_2^y)}{dt}, \\ i_z = -C \frac{d(V_1^z - V_2^z)}{dt}, \end{cases}$$

wo  $i_x, i_y, i_z$  die Stromcomponenten in Richtung bez. der  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Axe und  $V_1^x - V_2^x, V_1^y - V_2^y, V_1^z - V_2^z$  die Potentialdifferenzen der beiden bez. zur  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Axe senkrechten Grenzflächen vorstellen. Durch Elimination dieser Potentialdifferenzen ergibt sich aus (1') und (2'):

$$(3) \quad \begin{cases} a i_x + b \frac{d i_x}{dt} + c \frac{d^2 i_x}{dt^2} = 0, \\ a i_y + b \frac{d i_y}{dt} + c \frac{d^2 i_y}{dt^2} = 0, \\ a i_z + b \frac{d i_z}{dt} + c \frac{d^2 i_z}{dt^2} = 0, \end{cases}$$

wo  $a, b, c$  Constanten sind, und diese Gleichungen würden sich auch ergeben, wenn wir das Teilchen z. B. in Kugelform vorausgesetzt hätten.

Wenn die Constante  $b$  Null wäre, so würden nach den Gleichungen (3) dem Teilchen Eigenschwingungen mit der Schwingungsdauer:

$$(4) \quad \tau = 2\pi \sqrt{\frac{c}{a}}$$

möglich sein, ist  $b \neq 0$ , so werden diese Eigenschwingungen, wenn einmal erregt, mit der Zeit mehr oder weniger rasch abklingen, sodass die — im allgemeinen als sehr klein anzunehmende — Constante  $b/c$  die Fähigkeit des Teilchens misst, die Eigenschwingung zu zerstören, und eine ganz besonders wichtige Rolle für die *anomale* Dispersion spielt.

Wir wollen jetzt die Voraussetzung hinzunehmen, dass das Teilchen nicht in Ruhe ist, sondern sehr rasche Rotationen mit den Rotationsgeschwindigkeiten  $\pi', \chi', \varphi'$  bez. um Axen ausführt, welche der  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Axe parallel sind.

Die Gleichungen (1') sind dann etwas complicirter und lauten — auch diese Formeln ergeben sich aus allen Theorien der elektrischen Erscheinungen:



$$(5) \quad \begin{cases} i_x \cdot w = V_1^x - V_2^x - l \cdot \frac{di_x}{dt} + l \cdot (\rho' i_y - \chi' i_z), \\ i_y \cdot w = V_1^y - V_2^y - l \cdot \frac{di_y}{dt} + l \cdot (\pi' i_x - \rho' i_z), \\ i_z \cdot w = V_1^z - V_2^z - l \cdot \frac{di_z}{dt} + l \cdot (\chi' i_x - \pi' i_y); \end{cases}$$

combinirt man jetzt diese Gleichungen (5) [an Stelle von (1')] mit den Gleichungen (2'), um die Potentialdifferenzen zu eliminiren, so folgt:

$$(6) \quad \begin{cases} a i_x + b \frac{di_x}{dt} + c \frac{d^2 i_x}{dt^2} = c \left\{ \rho' \frac{di_y}{dt} - \chi' \frac{di_z}{dt} \right\}, \\ a i_y + b \frac{di_y}{dt} + c \frac{d^2 i_y}{dt^2} = c \left\{ \pi' \frac{di_x}{dt} - \rho' \frac{di_z}{dt} \right\}, \\ a i_z + b \frac{di_z}{dt} + c \frac{d^2 i_z}{dt^2} = c \left\{ \chi' \frac{di_x}{dt} - \pi' \frac{di_y}{dt} \right\}; \end{cases}$$

oder wenn man die erfahrungsmässig ausserordentlich kleine Grösse  $b/c$  vernachlässigt:

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{d^2 i_x}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 i_x + \left\{ \rho' \frac{di_y}{dt} - \chi' \frac{di_z}{dt} \right\}, \\ \frac{d^2 i_y}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 i_y + \left\{ \pi' \frac{di_x}{dt} - \rho' \frac{di_z}{dt} \right\}, \\ \frac{d^2 i_z}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 i_z + \left\{ \chi' \frac{di_x}{dt} - \pi' \frac{di_y}{dt} \right\}, \end{cases}$$

wo  $\tau$  die Schwingungsdauer der Eigenschwingung des Teilchens im Falle  $\pi' = \chi' = \rho' = 0$  vorstellt.

Denken wir uns jetzt eine grosse Anzahl von ungeordnet rotirenden Teilchen in einem magnetischen Felde, so werden nach der Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese oder nach der hydrodynamischen Theorie der magnetischen Teilchen  $\pi' \chi' \rho'^{1)}$  bez. mit den magnetischen Componenten  $\alpha \beta \gamma$  des Feldes proportional sein

$$(8) \quad \begin{cases} \pi' = \kappa \cdot \alpha, \\ \chi' = \kappa \cdot \beta, \\ \rho' = \kappa \cdot \gamma, \end{cases}$$

wo  $\kappa$  eine Constante vorstellt, und die Gleichungen (7) werden in die drei (auch von Zeeman erhaltenen) Relationen übergehen:

1) Streng genommen die Mittelwerte von  $\pi' \chi' \rho'$ .

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{d^2 X}{dt^2} = -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 X + \alpha \left\{ \gamma \frac{dY}{dt} - \beta \frac{dZ}{dt} \right\}, \\ \frac{d^2 Y}{dt^2} = -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 Y + \alpha \left\{ \alpha \frac{dZ}{dt} - \gamma \frac{dX}{dt} \right\}, \\ \frac{d^2 Z}{dt^2} = -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 Z + \alpha \left\{ \beta \frac{dX}{dt} - \alpha \frac{dY}{dt} \right\}, \end{cases}$$

unter Einführung des in Leitern mit  $(i_x, i_y, i_z)$  proportionalen Hertz'schen Vectors  $(XYZ)$  der elektrischen Kraft.

## § 3.

Die Ableitung des Zeeman'schen Doublets erfolgt nun in bekannter Weise aus den Gleichungen (9). Ist die Schwingungsdauer einer in der Richtung des magnetischen Feldes (die wir zur  $z$ -Axe nehmen wollen) fortschreitenden homogenen ebenen Welle zu finden, so hat man (vgl. p. 313):

$$(10) \quad \begin{cases} X = a \cos \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right) 2\pi, \\ Y = b \cos \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} + \varepsilon \right) 2\pi, \\ Z = 0, \end{cases}$$

$$(11) \quad \alpha = \beta = 0$$

zu setzen, dann ergeben sich aus den vereinfachten Gleichungen (9):

$$(12) \quad \begin{cases} \frac{d^2 X}{dt^2} = -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 X + \alpha \gamma \frac{dY}{dt}, \\ \frac{d^2 Y}{dt^2} = -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 Y - \alpha \gamma \frac{dX}{dt} \end{cases}$$

die folgenden möglichen Lösungen:

$$(13a) \quad \begin{cases} X_1 = a \cos \left( \frac{t}{T_1} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right) 2\pi, \\ Y_1 = a \sin \left( \frac{t}{T_1} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right) 2\pi; \end{cases}$$

$$(13b) \quad \begin{cases} X_2 = a \cos \left( \frac{t}{T_2} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right), \\ Y_2 = -a \sin \left( \frac{t}{T_2} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right), \end{cases}$$

in denen

$$(14a) \quad T_1 = \tau \left( 1 + \frac{x}{4\pi} \cdot \gamma \cdot \tau \right),$$

$$(14b) \quad T_2 = \tau \left( 1 - \frac{x}{4\pi} \cdot \gamma \cdot \tau \right)$$

zu setzen ist, und  $a$ ,  $\delta$  beliebige Constanten vorstellen. Es müssen sich also an Stelle der ursprünglichen — der Schwingungsdauer  $\tau$  entsprechenden — Spectrallinie zwei —  $T_1$  und  $T_2$  entsprechende — zur ursprünglichen symmetrischen Linien ergeben, von denen die eine linke, die andere rechte Circularpolarisation aufweist.

## § 4.

Wir nehmen jetzt ein magnetisches Feld in der Richtung der  $x$ -Axe an, also

$$(15) \quad \beta = \gamma = 0,$$

so dass die Gleichungen (9) in die folgenden übergehen:

$$(16) \quad \begin{cases} \frac{d^2 X}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 X, \\ \frac{d^2 Y}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 Y + \kappa \cdot a \frac{dZ}{dt}, \\ \frac{d^2 Z}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\tau} \right)^2 Z - \kappa \cdot a \frac{dY}{dt}, \end{cases}$$

und fragen jetzt nach den möglichen homogenen, ebenen Wellen, welche mit der Fortpflanzungsrichtung parallel der  $z$ -Axe möglich sind.

Wollten wir rein transversale Wellen haben, so müsste  $Z = 0$  sein, und die Gleichungen (16) würden uns in keiner Weise das Triplet, das in diesem Falle im allgemeinen beobachtet wird, erklären können.<sup>1)</sup>

Eine solche absolute Ausschliessung longitudinaler Componenten<sup>2)</sup> ist aber eigentlich durchaus nicht gerechtfertigt; die Erfahrung ergiebt, dass dieselben ausserordentlich klein sein müssen, aber für die Eigenschwingungen eines Teilchens — gewissermaassen in statu nascendi — darf wohl von der Möglichkeit einer solchen longitudinalen Componente nicht abgesehen werden, zumal neuere Ideen über Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen etc. gleichfalls mit Erfolg auf die Möglichkeit

1) Vgl. H. Poincaré, *Électricité et optique*, p. 554. 1901.

2) Man vgl. übrigens hierzu den Kunstgriff von W. Voigt in seiner Arbeit, *Wied. Ann.* 67. p. 345. 1899, zur Elimination der longitudinalen Componente.

von Wellen mit longitudinalen Componenten zurückgekommen sind, und endlich spricht zu gunsten einer solchen Möglichkeit gerade die Erklärung des Zeeman'schen Triplets.

Gestattet man nämlich longitudinale Componenten, also  $Z \neq 0$ , so ergeben sich ausser der durch die Gleichung:

$$(17_1) \quad \begin{cases} X = a \cos \left( \frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} + \delta \right) 2\pi, \\ Y = Z = 0 \end{cases}$$

dargestellten, zur Richtung des Feldes senkrecht polarisirten Welle mit der ursprünglichen Schwingungsdauer  $\tau$  noch die beiden folgenden Lösungen:

$$(17_2 a) \quad \begin{cases} X = 0, \\ Y = b \cos \left( \frac{t}{\tau_1} - \frac{x}{\lambda} + \epsilon \right) 2\pi, \\ Z = b \sin \left( \frac{t}{\tau_1} - \frac{x}{\lambda} + \epsilon \right) 2\pi; \end{cases}$$

$$(17_2 b) \quad \begin{cases} X = 0, \\ Y = b \cos \left( \frac{t}{\tau_2} - \frac{x}{\lambda} + \epsilon \right) 2\pi, \\ Z = -b \sin \left( \frac{t}{\tau_2} - \frac{x}{\lambda} + \epsilon \right) 2\pi, \end{cases}$$

in denen:

$$(18a) \quad \tau_1 = \tau \left( 1 + \frac{x}{4\pi} \alpha \tau \right),$$

$$(18b) \quad \tau_2 = \tau \left( 1 - \frac{x}{4\pi} \alpha \tau \right)$$

zu setzen ist und  $a b \delta \epsilon$  beliebige Constanten vorstellen.

Es ergeben sich somit ausser der  $(17_1)$  entsprechenden, mit der ursprünglichen zusammenfallenden, senkrecht zum Felde polarisirten Linie zwei zur ursprünglichen symmetrische, in der Richtung des Feldes polarisirte —  $\tau_1$  und  $\tau_2$  entsprechende — Linien, das Triplet Zeeman's.

Es handelt sich jetzt noch um die Erklärung des Cornu'schen Quadruplets und des von Becquerel und Deslandres beobachteten inversen Triplets. Für diese Erscheinungen besteht wohl bisher — abgesehen von der nicht gerade einfachen

Theorie der complexen Ionen<sup>1)</sup> — keine Ableitung aus der elektromagnetischen Theorie des Lichtes; um zu zeigen, dass die hydrodynamischen Vorstellungen eine solche Erklärung ohne grössere Schwierigkeiten gestatten, wollen wir uns im folgenden Paragraphen eine kurze Abschweifung zu diesen Vorstellungen erlauben.

## § 5.

In der hydrodynamischen Theorie existiren an jeder Stelle mechanische Geschwindigkeiten von der Form (A) p. 313, und die Gleichungen (1) bis (7) folgen daselbst, wenn man nur für  $i_x i_y i_z$  die Grössen

$$u_1 v_1 w_1$$

setzt, die im Leiter bis auf ausserordentlich kleine Grössen mit den Wirbelcomponenten:

$$(19) \quad \begin{cases} u_2 = \frac{\partial w_2}{\partial y} - \frac{\partial v_2}{\partial z}, \\ v_2 = \frac{\partial u_2}{\partial z} - \frac{\partial w_2}{\partial x}, \\ w_2 = \frac{\partial v_2}{\partial x} - \frac{\partial u_2}{\partial y} \end{cases}$$

proportional sind und die Stromcomponenten im Leiter darstellen.

Denken wir uns nun ein Teilchen mit der grossen Rotationsgeschwindigkeit  $\pi'$  um eine zur  $x$ -Axe parallele Axe rotirend und positiv bez. negativ geladen, also nach der hydrodynamischen Vorstellung der Formel:

$$(20) \quad R = R_0 \pm A \sin \frac{t}{T} 2\pi,$$

entsprechend pulsirend ( $R$  Radius des Teilchens,  $R_0 A$  Constanten), so muss zu der Rotationsgeschwindigkeit  $\pi'$  noch die schwingende Rotationsgeschwindigkeit

$$(21) \quad \pm C \cdot A \pi' \sin \frac{t}{T} 2\pi$$

1) Man vgl. z. B. H. Poincaré, *Électricité et optique*, p. 555 ff.

hinzukommen, wo  $C$  eine Constante vorstellt, d. h. eine elektrische Strömung mit einer Intensität, proportional

$$\pm C A \pi',$$

in der Richtung der  $x$ -Axe.

Haben wir nun in unserem Dielektricum nicht elektrisch neutrale, sondern positiv und negativ geladene Teilchen, so wird in dem Falle

$$\beta = \gamma = 0,$$

$$Y = Z = 0,$$

die Gleichung:

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\epsilon} \right)^2 X$$

zu ersetzen sein durch die folgende:

$$(22) \quad \frac{d^2 X}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\epsilon} \right)^2 X \pm A \cdot \pi',$$

wo  $A$  mit den elektrischen Ladungen der — gewissermaassen als dissociirt anzunehmenden — im Dielektricum eingelagerten leitenden Teilchen proportional ist.

Nun ist  $\pi'$  proportional mit  $\alpha$ , die Ladungen  $A$  müssen naturgemäss mit der Stromcomponente  $X$  proportional sein, und wir erhalten:

$$(23) \quad \frac{d^2 X}{dt^2} = - \left( \frac{2\pi}{\epsilon} \right)^2 X \pm c \cdot \alpha \cdot X,$$

wo  $c$  eine Constante vorstellt.

Diese Gleichung erklärt nun sofort das Cornu'sche Quadruplet, da sich nun an der Stelle der (17<sub>1</sub>) entsprechenden Linie zwei senkrecht zum Felde polarisirte Linien — symmetrisch zur ursprünglichen — ergeben.

Zur Erklärung des inversen Triplets von Becquerel und Deslandres ist nur zu bemerken, dass hier in der mittleren Linie die (17<sub>2</sub>a), (17<sub>2</sub>b) entsprechenden Linien vereinigt sind, während die beiden (23) entsprechenden Linien auseinandergetreten sind.

Weitere, zuerst von Michelson<sup>1)</sup> beobachtete Anomalien des Zeemaneffectes sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass die betreffende Linie von vornherein nicht einfach ist, sondern aus einer Anzahl sehr nahe benachbarter discreter Linien besteht, worauf besonders von O. Lummer und E. Gehecke hingewiesen worden ist.<sup>2)</sup>

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. 44. p. 109. 1897.

2) O. Lummer u. E. Gehecke, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin p. 11. 1902.

(Eingegangen 1. März 1902.)

**5. Ueber das Kraftfeld einer sich gleichförmig  
bewegenden Ladung;  
von A. H. Bucherer.**

Die Kräfte, welche durch die Bewegung eines geladenen Körpers erzeugt werden, beanspruchen besonderes Interesse, weil dieselben nicht nur bei den eigentlichen magnetischen und elektrischen Erscheinungen, sondern auch bei allen Strahlungsvorgängen eine wichtige Rolle spielen.

Von diesen Kräften habe ich speciell die sogenannte mechanische Kraft einer Untersuchung unterzogen, d. h. diejenige Kraft, welche auf eine an der Bewegung teilnehmende Einheitsladung im Felde des bewegten geladenen Körpers ausgeübt wird. Bevor ich die Feldgleichungen anschreibe, führe ich kurz die Hypothesen an, die ihnen zu Grunde liegen. Der Aether wird als ruhend angenommen. Entsprechend den von vielen Physikern und besonders von H. A. Lorentz entwickelten Anschauungen werden die elektrischen und magnetischen Erscheinungen als durch Elektronen bedingt erklärt. Abweichend von Lorentz werden sämtliche Arten von Strömen als Abarten von „Verschiebungsströmen“ aufgefasst, wie näher erläutert werden soll. Dies geschieht im Bestreben einer einheitlichen Auffassung des Vorganges der Stromerzeugung. Bekanntlich hatte Fitzgerald die ursprüngliche Stromgleichung Maxwell's durch ein Zusatzglied erweitert; einerseits um dem Convectionsstrom Rechnung zu tragen, andererseits um der Bedingung einer solenoidalen Verteilung des Stromes zu genügen. Für den Fall einer Bewegung eines geladenen Körpers wäre die Stromgleichung nach Fitzgerald in leicht verständlichen Vectorsymbolen, wenn wir den Strom mit  $\mathfrak{S}$ , die elektrische Verschiebung mit  $\mathfrak{D}$ , die Geschwindigkeit mit  $\mathfrak{u}$ , die Dichte der wahren Elektrizität mit  $\varrho$  bezeichnen:

$$\mathfrak{S} = \frac{d\mathfrak{D}}{dt} + \varrho \mathfrak{u}.$$



Es würde sich also der Verschiebungsstrom mit dem Convectionstrom zu einem solenoidal verteilten Gesamtstrom vereinigen. Nun sind aber ein Verschiebungsstrom und die Convection einer Ladung zwei so heterogene Dinge, dass die Bemühung der Vorstellungskraft, diese zu einem einheitlichen Ganzen zu verbinden, nicht glücken kann. Die erweiterte Maxwell'sche Gleichung für den vollständigen Strom:

$$\mathfrak{S} = c + \frac{d\mathfrak{D}}{dt} + \varrho u,$$

wo  $c$  den Leitungsstrom bedeutet, hat ausserdem den Nachteil, dass sie die von Röntgen experimentell nachgewiesenen Ströme nicht mit einschliesst, welche bei der Bewegung eines Dielektricums in einem ruhenden elektrischen Felde entstehen. In diesem Falle ist nämlich — wenigstens bei der von Röntgen getroffenen Anordnung — die zeitliche Aenderung der Verschiebung gleich Null, während weder eine Convection einer Ladung noch ein Leitungsstrom vorhanden ist. Diese Erwägungen führten mich dazu, das Wesen der Stromerzeugung in allen Fällen als durch eine bestimmte Bewegung der Verschiebungslinien in Aether bedingt zu erkennen, wobei unter Bewegung eine absolute, d. h. eine Ortsveränderung in einem im Aether ruhenden Coordinatensystem verstanden ist. Ist nämlich  $u$  die Geschwindigkeit dieser Bewegung und ist  $\mathfrak{D}$  derjenige Teil der Verschiebung, welcher an der Bewegung teil nimmt, so ist in allen Fällen, also auch bei einem stationären Leitungsstrom, den wir uns durch die Bewegung der Elektronen erzeugt denken:

$$(1) \quad \mathfrak{S} = \text{curl}[u \mathfrak{D}].$$

Bei einem gewöhnlichen Verschiebungsstrom kommt es daher nicht darauf an, dass in einem Punkte des dielektrischen Mediums eine zeitliche Aenderung der Grösse der Verschiebung stattfindet, sondern dass die Verschiebungslinien sich so bewegen, dass der Vector  $[u \mathfrak{D}]$  eine wirbelartige Verteilung erhält. Für die von Röntgen erzeugten Ströme ist:

$$(2) \quad \mathfrak{S} = \text{curl}[u \mathfrak{D}] = \frac{K-1}{K} \text{curl}[u \mathfrak{D}],$$

wo  $K$  die dielektrische Constante bedeutet. In dieser Gleichung wäre zunächst ein Wort zur Erklärung der Einführung

der Dielektricitätsconstante nötig. Denn wenn man sich auf den Standpunkt der Elektronentheorie stellt, erfordert diese Constante eine besondere physikalische Deutung, ebenso wie  $\mu$ , die magnetische Permeabilität. Ein näheres Eingehen hierauf würde aber zur Erörterung der sehr complicirten Beziehungen zwischen Aether, Materie und Elektronen führen, weshalb ich mich hier darauf beschränke, bei  $K$  und  $\mu$  nur an den durch Messungen festgestellten Zahlenwert zu denken.  $\mathfrak{D}$  besteht aus zwei Summanden, wovon der eine dem ruhenden Aether an und für sich zukommt und numerisch der daselbst herrschenden elektrischen Kraft gleich ist und der andere Teil von der Anwesenheit des Dielektricum herrührt. Bewegt man nun ein Dielektricum in einem ruhenden elektrostatischen Feld, so wird angenommen, dass der vom Dielektricum herrührende Teil der Verschiebung an der Bewegung teil nimmt.

Die magnetische<sup>1)</sup> Kraft  $\mathfrak{S}$ , die magnetische Induction  $\mathfrak{B}$  und die elektrische Kraft  $\mathfrak{E}$  sind durch die allgemein gültigen Gleichungen bestimmt:

$$(3) \quad \mathfrak{S} = 4\pi[u\mathfrak{S}'],$$

$$(4) \quad \text{curl } \mathfrak{E} = \text{curl } [\mathfrak{B}'u],$$

wo  $\mathfrak{B}'$  denjenigen Teil der magnetischen Induction bedeutet, welcher an der absoluten Bewegung teil nimmt. Bewegt sich z. B. weiches Eisen im Kraftfelde  $\mathfrak{S}$ , so nimmt (4) die Form an:

$$(4a) \quad \text{curl } \mathfrak{E} = \frac{\mu - 1}{\mu} \text{curl } [\mathfrak{B}u] = (\mu - 1) \text{curl } [\mathfrak{S}u].$$

Zum Schlusse haben wir noch:

$$(5) \quad \text{div } \mathfrak{D} = 0.$$

Kehren wir nunmehr zum Falle der gleichförmigen Bewegung eines geladenen Leiters zurück, so können wir offenbar die Accente in den Gleichungen (3) und (4) fallen lassen. Die Integration von (4) liefert, wenn wir  $\mathfrak{B}$  durch  $\mu\mathfrak{S}$  ersetzen, durch Integration:

$$(6) \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{S} + \mu[\mathfrak{S}u],$$

1) Anm. bei d. Corr. Nach Gleichung (3) ist  $\mathfrak{S}$  im allgemeinen nicht solenoidal. Doch scheint mir diese Schwierigkeit bei jedem Versuch aufzutreten, welcher eine theoretische Behandlung der von Röntgen entdeckten Ströme bezweckt.

wo  $\mathfrak{F}$  einen von einem scalaren Potential ableitbaren Vector darstellt. H. A. Lorentz<sup>1)</sup> und G. F. C. Searle<sup>2)</sup>, deren Theorien im vorliegenden Fall zu ganz analogen Resultaten führen, haben nachgewiesen, dass  $\mathfrak{F}$  die mechanische Kraft bedeutet, welche von der bewegten Ladung auf eine an der Bewegung teilnehmende Einheitsladung ausgeübt wird. Dieser Vector spielt bei Convectionsströmen dieselbe Rolle wie bei elektrostatischen Problemen die elektrische Kraft. Vor allem ist die Verteilung einer Ladung<sup>3)</sup> auf den Leiter durch sie eindeutig bestimmt. Ferner lassen sich, wie zuerst von J. J. Thomson gezeigt wurde, gemäss Gleichung (3), (5) und (6) die Componenten der elektrischen und der magnetischen Kraft durch sie ausdrücken. Findet nämlich die Bewegung in Richtung der zunehmenden  $x$  statt, so ist, wenn wir setzen  $\mu K v^2 = 1$  und  $1 - (u^2/v^2) = s$  und wenn alles auf ein mitbewegtes Coordinatensystem bezogen wird:

$$(7) \quad E_x = F_x, \quad E_y = \frac{F_y}{s}, \quad E_z = \frac{F_z}{s},$$

$$(8) \quad H_x = 0, \quad H_y = -\frac{K u F_z}{s}, \quad H_z = \frac{K u F_y}{s}.$$

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften von  $\mathfrak{F}$  bemühte ich mich, ein elektrostatisches Analogon zu finden, specieller, die Frage zu beantworten, wie muss man sich die Dimensionen des bewegten geladenen Körpers, das umgebende Medium, die Ladung geändert denken, damit  $\mathfrak{F}$  der Kraft eines ruhenden geladenen Körpers entspricht. Um diese Frage allgemeiner zu behandeln, betrachte ich die Bewegung eines geladenen Rotationsellipsoides  $a, b, b$ . Die Bewegung findet längs der Rotationsaxe  $a$  statt. Man verdankt Searle<sup>3)</sup> eine eingehende Untersuchung der Energieverhältnisse eines solchen Ellipsoides. Zur Beweisführung der beiden von mir gefundenen folgenden Theoreme werde ich einige Resultate der Searle'schen Arbeit verwenden.

Zunächst beweise ich den Satz:

Bewegt sich das geladene Ellipsoid  $a, b, b$  mit gleichförmiger geradliniger Geschwindigkeit  $u < v$  parallel  $a$  in einem

1) H. A. Lorentz, La theorie electromagn. de Maxwell, 1892.

2) G. F. C. Searle, Phil. Trans. 187. p. 675—713. 1896.

3) G. F. C. Searle, Phil. Mag. 44. p. 329. 1896.

Medium mit der Constanten  $K$ , so ist das Potential  $\varphi_0$  auf der Oberfläche dieses Ellipsoides gleich dem Potential  $\varphi_0'$  eines im Medium mit der Constanten  $K/s = K'$  ruhenden Ellipsoides  $a, \sqrt{s}b, \sqrt{s}b$ . Für das bewegte Ellipsoid  $a, b, b$  ist das zu § gehörige Potential  $\varphi$ , wie von Morton<sup>1)</sup> gezeigt wurde:

$$(8a) \quad \varphi = \frac{qs}{2K} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{d\lambda}{(b^2 + \lambda) \sqrt{a^2 + \lambda}}.$$

Die Flächen constanten Potentials sind, wenn wir  $y^2 + z^2 = \varrho^2$  setzen:

$$(8b) \quad \frac{x^2}{a^2 + s\lambda} + \frac{\varrho^2}{b^2 + \lambda} = 1.$$

Für ein ruhendes Ellipsoid  $a, \sqrt{s}b, \sqrt{s}b$  sind bekanntlich die entsprechenden Gleichungen, wenn die Dielektricitätsconstante  $K/s$  ist:

$$(9) \quad \varphi' = \frac{qs}{2K} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{d\lambda}{(s b^2 + \lambda) \sqrt{a^2 + \lambda}},$$

$$(10) \quad \frac{x^2}{a^2 + \lambda} + \frac{\varrho^2}{s b^2 + \lambda} = 1.$$

Der Wert von  $\varphi_0'$  lässt sich durch Integration zwischen den Grenzen  $\infty$  und  $a$  aus (9) ableiten. Er lässt sich aber auch als Function der elektrostatischen Energie  $W'$  des Ellipsoides ausdrücken; es ist nämlich:

$$(11) \quad \varphi_0' = \frac{2W'}{q} = \frac{2}{q} \cdot \frac{K}{s8\pi} \iiint F'^2 dx dy dz,$$

für  $F'^2$  kann auch gesetzt werden:

$$(12) \quad F'^2 = F_x'^2 + F_y'^2 + F_z'^2 = F_x'^2 + F_e'^2.$$

Da wir im weiteren Verlauf der Untersuchung die Volumenintegrale von  $F_x'^2$  und  $F_e'^2$  zu verwenden haben, so wählen wir Gleichung (11) zur Berechnung von  $\varphi_0'$ , obwohl diese Methode an und für sich umständlicher ist.

Aus Gleichung (9) und (10) berechnen wir  $F_x'$  und  $F_e'$ . Diese Gleichungen vereinfachen wir, indem wir für die lineare

1) M. B. Morton, Proc. Phys. Soc. August 1896.

Excentricität des Ellipsoides  $\sqrt{a^2 - s b^2} = e$  setzen. Ferner setzen wir  $a^2 + \lambda = m^2$ . Man erhält dann

$$(9a) \quad \varphi' = \frac{q s}{2 K} \int_m^\infty \frac{d m}{m^2 - e^2},$$

$$(10a) \quad \frac{x^2}{m^2} + \frac{\varphi^2}{m^2 - e^2} = 1.$$

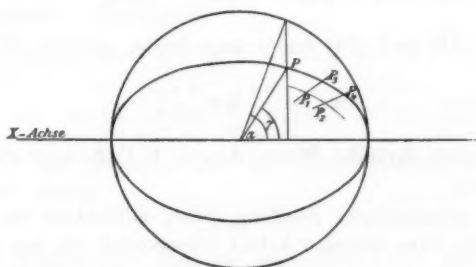
Setzt man ferner (vgl. Figur)  $x = m \cos \alpha$  und demgemäss

$$\varphi = \sqrt{m^2 - e^2} \sin \alpha,$$

so erhält man:

$$(13) \quad P'_x = - \frac{\partial \varphi'}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial x} = \frac{q \cos \alpha}{K' (m^2 - e^2 \cos^2 \alpha)},$$

$$(14) \quad F'_e = - \frac{\partial \varphi'}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \varphi} = \frac{q m \sin \alpha}{K' \sqrt{m^2 - e^2} (m^2 - e^2 \cos^2 \alpha)}.$$



Es seien nun in der Figur  $P_1$  und  $P_3$  durch  $m$  und  $P_3$  und  $P_4$  durch  $m + dm$  bestimmt; ferner  $P_2$  und  $P_4$  durch  $\alpha$  und  $P_1$  und  $P_3$  durch  $\alpha + d\alpha$ . Dann ist der Inhalt des Flächenelementes  $P_1 P_3 P_4 P_2$

$$(15) \quad df = \left( \frac{\partial x}{\partial m} \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} - \frac{\partial x}{\partial \alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial m} \right) dm d\alpha$$

und durch Einsetzen der Werte

$$(16) \quad df = \frac{m^2 - e^2 \cos^2 \alpha}{\sqrt{m^2 - e^2}} dm d\alpha.$$

Lässt man das Flächenelement um die  $X$ -Axe rotiren, so schneidet dasselbe einen dünnen Ring aus, dessen Volumen ist:

$$(17) \quad dv = 2\pi [m^2 - e^2 \cos^2 \alpha] \sin \alpha \, d\alpha \, dm.$$

Setzt man die Werte von  $F'_x$  bez.  $F'_e$  und von  $dv$  ein, so erhält man:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{K'}{8\pi} \int F_x'^2 \, dv &= \frac{q^2}{4K'} \int_a^\infty \int_0^\pi \frac{\cos^2 \alpha \sin \alpha}{m^2 - e^2 \cos^2 \alpha} \, dm \, d\alpha \\ &= \frac{q^2}{4K' e^3} \left( a - \frac{a^2 - e^2}{2e} \log \frac{a+e}{a-e} \right) \end{aligned} \right.$$

und weiter:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{K'}{8\pi} \int F_e'^2 &= \frac{q^2}{4K'} \int_a^\infty \int_0^\pi \frac{m^2 \sin^3 \alpha \, dm \, d\alpha}{(m^2 - e^2)(m^2 - e^2 \cos^2 \alpha)} \\ &= \frac{q^2}{4K' \cdot e^3} \left( \frac{a^2 + e^2}{2e} \log \frac{a+e}{a-e} - a \right). \end{aligned} \right.$$

Aus (18) und (19) findet man leicht, gemäss (11):

$$\varphi_0' = \frac{qs}{2K} \log \frac{a+e}{a-e}.$$

Dies ist aber derselbe Wert, den G. F. C. Searle für  $\varphi_0$  gefunden hat.

Die physikalische Deutung dieser Gleichheit von  $\varphi_0$  und  $\varphi_0'$  ist die, dass dieselbe Arbeit erforderlich ist, um die Elektrizitätsmenge  $q$  aus der Unendlichkeit auf das im Medium mit der Constanten  $K/s$  ruhende Ellipsoid  $a, \sqrt{s}b, \sqrt{s}b$  zu bringen, wie um dieselbe Elektrizitätsmenge auf das sich bewegende Ellipsoid  $a, b, b$  zu bringen, wenn während der Herbeiführung der Ladung  $q$  letztere eine constante Geschwindigkeit in der  $X$ -Richtung merklich beibehält.

Ferner lässt sich beweisen, dass der Ausdruck für die Gesamtenergie des bewegten Ellipsoides richtig bleibt, wenn in demselben

$K, F_x, F_y, F_z$  durch  $K', F_x', F_y', F_z'$  ersetzt wird.

Nach Maxwell ist die Gesamtenergie:

$$W = \frac{K}{8\pi} \iiint (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) dx dy dz \\ + \frac{\mu}{8\pi} \iiint (H_x^2 + H_y^2 + H_z^2) dx dy dz.$$

Drückt man in dieser Gleichung die Componenten der elektrischen und der magnetischen Kraft nach (7) und (8) durch  $F_x$ ,  $F_y$  und  $F_z$  aus, so wird:

$$(20) \quad W = \frac{K}{8\pi} \iiint \left[ F_x^2 + \frac{2-s}{s} (F_y^2 + F_z^2) \right] dx dy dz.$$

Es ist also zu beweisen, dass  $W$  den richtigen Wert erhält, wenn gesetzt wird:

$$(21) \quad W = \frac{K'}{8\pi} \iiint \left[ F_x'^2 + \frac{2-s}{s} (F_y'^2 + F_z'^2) \right] dx dy dz.$$

Die Richtigkeit von (21) ergibt sich sofort, wenn man aus (18) und (19) die Volumenintegrale von  $F_x'^2$  und  $F_e'^2$  einsetzt und das Resultat mit dem von Searle l. c. gefundenen Wert vergleicht. Man findet

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{K'}{8\pi} \int \left( F_x'^2 + \frac{2-s}{s} F_e'^2 \right) dv \\ & = \frac{q^2}{4Ke} \left[ \left( 1 + \frac{u^2}{v^2} \frac{a^2}{e^2} \right) \log \frac{a+e}{a-e} \right] - \frac{q^2 u^2 a}{2K \cdot v^2 e^2}. \end{aligned} \right.$$

Searle hat gezeigt, dass die Gesamtenergie sich darstellen lässt durch:

$$(23) \quad W = \frac{1}{2} q \varphi_0 + 2 T,$$

wo  $T$  die magnetische Energie bezeichnet. Die Berechnung von  $W$  nach Gleichung (23) führt in der That zu einem Werte, welcher mit (22) identisch ist.

Eine Eigenschaft der Kraft  $\mathfrak{F}$ , welche von besonderer Wichtigkeit ist, ist ihre symmetrische Verteilung bezüglich einer Ebene, welche man sich durch den Aequator des Ellipsoides gelegt denkt. Es wird genügen, die entsprechende Symmetrie für eine Punktladung zu zeigen. Setzt man nämlich in (8a) und (8b)  $a=b=0$ , so findet man leicht

$$F_x = - \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{s q x}{K(x^2 + s q^2)^{3/2}}, \\ F_e = - \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \varrho} = \frac{s^2 q \varrho}{K(x^2 + s q^2)^{3/2}}.$$

Es hat also  $\mathfrak{F}$  für gleiche positive und negative  $x$  bei gleichem  $\varrho$  denselben Wert. Da  $E_x = F_x$  und  $E_y = F_y/s$ , so ist auch die elektrische Kraft symmetrisch verteilt zu einer Ebene, welche man sich senkrecht zur Bewegungsrichtung durch den Punkt gelegt denkt. Dasselbe gilt für die Energieverteilung und für den Vector  $[\mathfrak{E} \mathfrak{H}]$ . Die Thatsache, dass für einen Beobachter, welcher sich mit dem bewegten Körper bewegt, alles symmetrisch zur erwähnten Ebene beschaffen ist, legt die Frage nahe, ob diese Symmetrie auch dann noch besteht, wenn eine grosse Anzahl solcher Körper zu einem System vereinigt, Schwingungen ausführt, sodass sich zu der Schwingungsgeschwindigkeit eine constante Translationsgeschwindigkeit addirt. Ein Beispiel hierfür wäre die geradlinige gleichförmige Geschwindigkeit eines leuchtenden „Punktes“, wenn wir uns die Strahlung desselben als durch die Schwingungen von Elektronen erzeugt denken. Wird der an der Bewegung teilnehmende Beobachter von zwei symmetrisch zur erwähnten Ebene liegenden Punkten das Licht an derselben Stelle sehen? Wird er ferner in beiden Punkten dieselbe Intensität<sup>1)</sup> wahrnehmen? Man hat diese Fragen auf Grund der Hypothese eines unbeweglichen Aethers verneinen zu müssen geglaubt, während im Gegenteil die sorgfältigen Experimente von Michelson und Morley einen die Symmetrie störenden Einfluss der Translation nicht zulassen.

Nach Maxwell ist die in der Volumeneinheit vorhandene Energie auch bei der Strahlung bestimmt durch

$$W = \frac{K}{8\pi} E^2 + \frac{\mu}{8\pi} H^2$$

und die Frage ist nun, in welcher Weise stört die Superposition einer constanten Translationsgeschwindigkeit über die Schwingungsgeschwindigkeit die symmetrische Verteilung der Kräfte  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  bez. des Vectors  $[\mathfrak{E}_0 \mathfrak{H}_0]$  bezüglich einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene, welche durch den leuchtenden Punkt geht. Indem ich mir eine eingehendere rechnerische Behandlung

1) Anm. b. d. Corr. Eine Symmetrie der Strahlung ist bedingt durch die symmetrische Verteilung des Vectors  $[\mathfrak{E}_0 \mathfrak{H}_0]$ , wenn man mit  $\mathfrak{E}_0$  und  $\mathfrak{H}_0$  den periodisch veränderlichen Teil der Vektoren  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  bezeichnet, welche als Functionen der Coordinaten des mitbewegten Coordinatensystems auszudrücken sind.



dieser Frage vorbehalte, möchte ich doch schon der Ueberzeugung Ausdruck geben, dass die Superposition der Translationsgeschwindigkeit, eben weil letztere an sich nur symmetrische Verhältnisse schafft, die Symmetrie der Strahlung nicht stören kann. Was mich in dieser Ueberzeugung noch verstärkt, ist die Bemerkung Heaviside's<sup>1)</sup>, dass die Verschiebung bei einer gleichförmig bewegten Ladung sich gerade so verhielte, als ruhte dieselbe in einem äolotropen Medium, dessen Hauptdurchlässigkeiten in allen Richtungen senkrecht zur Bewegungsrichtung unverändert gleich  $K$ , aber in der Bewegungsrichtung zu  $Ks$  reducirt wäre. Ist daher diese, übrigens nur beschränkt gültige Analogie auch dann noch anwendbar, wenn die bewegte Ladung oscillirt, so folgt die erörterte Symmetrie ohne weiteres.

Bonn, den 18. März 1902.

1) O. Heaviside, Electrical Papers 2. p. 499. 1892.

(Eingegangen 19. März 1902.)

**6. Zur Messung der Dielektricitäts-  
constante vermittelt elektrischer Drahtwellen;  
von P. Drude.**

Mehrjährige Erfahrungen mit dem von mir beschriebenen Apparate<sup>1)</sup> veranlassen mich zu einigen Bemerkungen zur verbesserten Wirksamkeit desselben.

Zur Speisung der Funkenstrecke, welche die elektrischen Wellen erregt, erweisen sich nicht alle Inductorien gleich wirksam. Diejenigen Inductorien sind wirksamer, welche möglichst dünne Secundärfunken (kleine Secundär-Stromstärke) ergeben, ohne dass die Secundärspannung dabei allzu klein wird. Man kann sich von Verschiedenheiten der Construction des Inductoriums gänzlich frei machen und zugleich die Intensität der elektrischen Wellen sehr steigern, wenn die Funkenstrecke des Apparates gespeist wird durch die Secundärwicklung eines kleinen Teslatransformators<sup>2)</sup>, dessen Primärwicklung angelegt ist an eine kleine Leydener Flasche von geeigneter Capacität und an eine primäre Funkenstrecke, welche durch ein Inductorium gespeist wird. Die Grösse des letzteren kann in weiten Grenzen variiren, seine Schlagweite kann zwischen 3 cm und eventuell 20 cm oder noch mehr liegen (zur Anschaffung sind zu empfehlen Inductorien von etwa 10 cm Schlagweite mit Deprezunterbrecher), stets liefert die Teslaerregung nur kleine Elektrizitätsmengen, aber genügend hohe Spannung, sodass die elektrischen Wellen sich sehr gut ausbilden. Die Intensität der elektrischen Wellen kann man verändern, wenn man die Funkenstrecke des Erregers verändert, ausserdem auch etwas durch Veränderung der Primärfunkenstrecke des Teslatransformators.

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. p. 470. 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 270. 1897.

2) Für alle Experimente mit elektrischen Wellen ist die Anwendung eines Teslatransformators zur Speisung der Funkenstrecke sehr zu empfehlen.

Der Erreger kann auch in seiner Construction gegen meine frühere Angabe vereinfacht werden, weil eine Zuleitungsfunkkenstrecke<sup>1)</sup> zu der eigentlichen Erregerfunkenstrecke bei Tesla-speisung unnötig wird, man kann also die Secundärdrähte des Teslatransformators direct metallisch mit den Kugeln der Erregerfunkenstrecke verbinden.

#### Der Teslatransformator.

Verwendet man zur Erregung der Schwingungen in der Primärspule des Teslatransformators nur eine Leydener Flasche, so hat man bisher stets eine Schaltung benutzt, welche unsymmetrisch zur erregenden Zinkfunkenstrecke liegt. Diese Unsymmetrie ist zwar für die meisten Zwecke an sich direct kein Nachteil, indirect aber deshalb, weil die Selbst-induction des Primärkreises dann nicht so vollständig zur Erregung der Secundärspule ausgenutzt werden kann, als bei symmetrischer Schaltung. Man erhält eine solche in folgender Weise (vgl. Fig. 1).

Von den Secundärklemmen des Inductors *J* führen Drähte nach einer Zinkfunkenstrecke *Z*, d. h. zwei auf Holz montirten, je etwa 2 cm langen Zinkstücken, deren abgerundete Enden etwa 2 mm Abstand voneinander haben. Diese Zinkfunkenstrecke wird zweckmässig mit schwarzer Pappe überdeckt, damit man nicht durch ihr Licht beim Beobachten gestört wird. Von

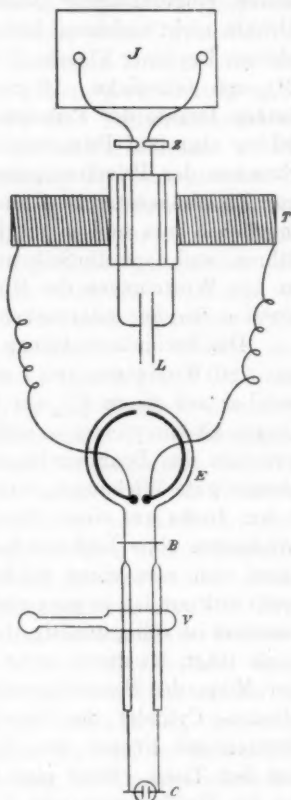


Fig. 1.

1) Vgl. P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 271. 1897.

der Zinkfunkenstrecke führen je zwei dickere (1—2 mm dicke), gut isolirte Drähte, welche um einen Holzcyylinder von 12 cm äusserem Durchmesser mit je  $2\frac{1}{2}$  Windungen in entgegengesetztem Wicklungssinne umgeschlungen und durch kleine eingeschlagene Nägel<sup>1)</sup>, die aber die Isolation der Drähte nicht verletzen, befestigt sind, zu den Belegungen einer kleinen Leydener Flasche *L* von 6,3 cm äusserem Durchmesser,  $2\frac{1}{2}$  mm Glasdicke, 10 cm Höhe (der Belegungen). Diese beiden Drähte der Primärwicklung des Teslatransformators *T* bilden also fünf Primärwindungen. Es ist zweckmässig, die Strecken der Primärwicklung, welche von der Holztrommel zur Zinkfunkenstrecke *Z* und zur Leydener Flasche *L* führen, möglichst kurz und in möglichst kleinem relativen Abstand zu führen, weil dann die Selbstinduction des Primärkreises lediglich in den Wicklungen der Holztrommel liegt und daher zur Induction der Secundärwicklung möglichst ausgenutzt wird.

Die Secundärwicklung des Teslatransformators *T* besteht aus 280 Windungen von 1 mm starkem, blankem Kupferdraht, welcher auf einem  $6\frac{1}{2}$  cm im Durchmesser haltenden, 42 cm langen Ebonitcylinder so aufgewickelt ist, dass  $\frac{1}{2}$  mm Abstand zwischen den Drahtwindungen bleibt.<sup>2)</sup> Man erhält auch fast ebenso gute Wirkungen, wenn man isolirten Draht von  $\frac{1}{3}$  bis 1 mm Dicke auf einen Holzcyylinder aufwickelt und die Drahtwindungen ohne Luftzwischenraum aufeinander schiebt. Man kann sich also einen solchen Teslatransformator, der schon recht wirksam ist, in ganz einfacher Weise herstellen. Petroleumisolation ist völlig unnötig, der Holzcyylinder, welcher die Primärspule trägt, ist durch sechs kleine Korkstückchen einfach auf der Mitte der Secundärspule festgeklemmt. Der Holz- (oder Ebonit-) Cylinder der Secundärspule trägt zwei 5 cm hohe Stützen mit Füßen von Holz (oder Ebonit) zum Aufstellen auf den Tisch. Setzt man das Inductorium *J* in Gang, und ist die Zinkfunkenstrecke *Z* nicht zu klein (etwa 2 mm), so strömen prächtige, geradlinige Büschel aus den Enden der Secundärspule. Man kann leicht Secundärfunken von 4 cm

1) Man kann die Primärwicklung auch einfach durch Bindfaden auf den Holzcyylinder festbinden.

2) Zu diesem Zwecke ist ein Gewinde in den Ebonitcylinder eingesechnitten.

Länge und noch mehr erhalten. Für den vorliegenden Zweck ist eine sehr grosse Intensität der Teslaerregung gar nicht notwendig, daher können auch die Abmessungen des Tesla-Transformators noch kleinere sein und die Resonanz zwischen Primärkreis des Transformators und Eigenschwingung der Secundärspule braucht durchaus nicht scharf getroffen zu werden. Ich habe die von mir benutzten Dimensionen nur angegeben, um eine Vorstellung zu geben. Zweckmässig wählt man die Länge der Secundärspule des Teslatransformators etwa nur doppelt so gross, als ihren Durchmesser.<sup>1)</sup> Die halbe Wellenlänge der Eigenschwingung der Secundärspule ist dann 1,2 mal so gross, als die Länge des Secundärdrahtes. Je feineren Draht man dazu wählt, desto grösser wird daher diese Länge, d. h. auch die Eigenschwingungsdauer der Secundärspule, und desto kräftiger wird die Wirkung des Transformators. Da aber der Primärkreis desselben abgestimmt sein muss auf seinen Secundärkreis, so braucht man dann eventuell als Leydener Flasche  $L$  eine so grosse Capacität, dass sie zu gross wird für die Leistungsfähigkeit des angewendeten Inductoriums. Zwar kann man die Schwingungsdauer des Primärkreises auch dadurch verlangsamen, dass man die Anzahl der Primärwickelungen steigert, für die Wirksamkeit des Teslatransformators ist es aber zweckmässig, diese Anzahl der Primärwickelungen möglichst klein und die Capacität der Leydener Flasche dementsprechend gross zu wählen. Zu empfehlen sind daher 3—5 Primärwickelungen von etwa 10—12 cm Durchmesser. Verwendet man als Secundärdraht 50—60 m langen,  $\frac{1}{2}$  mm dicken, mit Seide isolirten Kupferdraht, der in einer Lage auf einen Holzcyylinder von 7 cm Durchmesser und 15 cm Länge aufgewickelt wird, so reicht schon eine kleine Leydener Flasche und demgemäss ein kleines Inductorium (4—10 cm Funkenlänge) zur Speisung des Teslatransformators aus. Die Abstimmung des Primärkreises desselben geschieht einfach in der Weise, dass man zunächst als Leydener Flasche  $L$  eine sehr kleine wählt (deren Capacität etwa der hier beschriebenen Anordnung entspricht oder noch kleiner ist), und

1) Die Theorie des Teslatransformators gedenke ich in einer besonderen Arbeit zu besprechen.

die mögliche Länge der Secundärfunken des Transformators notirt, und nun beobachtet, ob diese Funkenlänge durch Anwendung einer grösseren oder noch kleineren Leydener Flasche gesteigert wird. Da die gute Wirkung des Transformators durchaus keine scharfe Resonanz zwischen Primär- und Secundärkreis erfordert, so ist eine geeignete Leydener Flasche innerhalb von wenigen Minuten zu ermitteln.

Um die Belegung der Leydener Flasche nicht durch Funken zu zerstören, legt man zweckmässig einen federnden, 1 cm breiten Messingring, der eine Klemmschraube zur Aufnahme des einen Primärdrahtes trägt, an den Stanniolbelag.

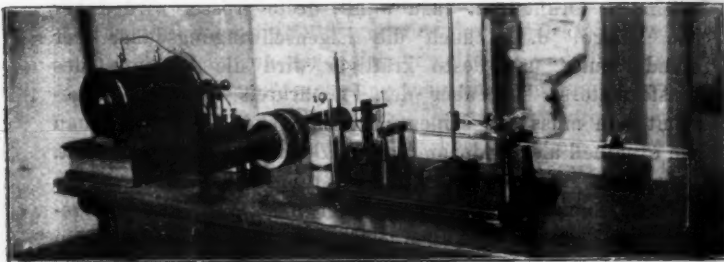


Fig. 2.

Die Secundärpole des Transformators sind durch feine Drähte mit den Entladungskugeln des eigentlichen Wellenerregers  $E$  verbunden. Hinsichtlich seiner Beschreibung verweise ich auf die oben citirten Stellen, ich will hier zum Verständnis der Fig. 1 nur sagen, dass  $B$  ein zur Erde abgeleiteter Metallquerbügel ist,  $V$  die Vacuumröhre, deren Leuchten als Wellenindicator dient,  $C$  ein mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefülltes, mit Platinelektroden versehenes Glaskölbchen ( $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{8}$  cm<sup>3</sup> Inhalt), welches als Capacität dient und mit den zwei Schiebedrähten Contact hat. Will man zur Messung der Dielektricitätsconstante direct die Wellenlänge der Schwingungen in der betreffenden Flüssigkeit und in Luft beobachten, so ersetzt man  $C$  durch Paralleldrähte mit umgebendem Glastrog (von mir als *erste* Methode bezeichnet in der Zeitschr. f. phys. Chem. 1. c.) — Die Funkenstrecke des Erregers  $E$  liegt

in Petroleum und ist höchstens  $\frac{1}{2}$  mm lang zu wählen, weil sonst die Intensität der Wellen so gross wird, dass die Genauigkeit der Einstellungen von  $C$  leidet. — Wenn die Secundärpole von  $T$  mit der Funkenstrecke von  $E$  verbunden sind, so hört die Büschelbildung des Teslatransformators auf, was sehr angenehm ist, weil man sonst starke Ozonentwicklung in Beobachtungsraume erhält. Fig. 2 ist nach einer Photographie der ganzen Anordnung erhalten.

#### Zur Theorie des Wellenerregers.

Der Wellenerreger besteht in zwei halbkreisförmig gebogenen dicken Kupferdrähten, welche eine Kreisfläche von 5 cm Durchmesser umspannen. Die halbe in Luft gemessene Wellenlänge der Eigenschwingung eines nahezu geschlossenen Drahtkreises ist nun gleich der Länge des Drahtes multiplicirt mit 1,05<sup>1)</sup> und multiplicirt mit der Quadratwurzel aus der Dielektricitätsconstante des Mediums, in welchem sich der Draht befindet. Da der Erreger in Petroleum der Dielektricitätsconstante  $\epsilon = 2$  liegt, so würde daher<sup>2)</sup> die halbe in Luft gemessene Wellenlänge des Erregers sein

$$\frac{1}{2} \lambda = 5 \cdot \pi \cdot 1,05 \cdot \sqrt{2} = 23,4 \text{ cm.}$$

In dem den Erreger umgebenden Empfängerdraht werden nun die elektrischen Schwingungen am intensivsten inducirt, wenn die Eigenschwingungsdauer des durch den Metallbügel  $B$  (vgl. Fig. 1) abgeschlossenen Empfangsystems, das also aus einem nahezu geschlossenen Kreise besteht, der in zwei Parallel-drähte ausmündet, die durch  $B$  überbrückt sind, übereinstimmt<sup>3)</sup> mit der Schwingungsdauer der halbkreisförmigen Erregerdrähte. Die Eigenschwingungsdauer des Empfangsystems kann man durch Verschiebung des Bügels  $B$  variiren. Man kann die

1) Wie diese Zahl experimentell gewonnen ist, werde ich in einem späteren Aufsatz angeben.

2) Die Erregerfunkenstrecke wirkt als Leitung. Dort liegt ein Schwingungsmaximum der Stromstärke.

3) Es wird dabei abgesehen von der Dämpfung der Erregerschwingungen, die thatsächlich sehr klein ist (vgl. P. Drude, Wied. Ann. 60. p. 17. 1897).

Resonanzlage von  $B$ , bei der also die in der Empfangsleitung inducirten Schwingungen am stärksten sind, experimentell dadurch ermitteln, dass man einen Wellenindicator (Vacuumröhre) über die Paralleldrähte der Empfangsleitung möglichst nahe an der Stelle auflegt, wo dieselben in den Empfängerkreis übergehen, und nun den Bügel  $B$  verschiebt. Bei der Resonanzlage desselben leuchtet der Wellenindicator am stärksten auf. Die Ermittlung dieser Resonanzlage ist allerdings nur dann scharf, wenn die magnetische Koppelung zwischen Erreger und Empfänger nicht gross ist, d. h. wenn der Abstand beider Drahtsysteme nicht zu klein gewählt wird (mindestens 1 cm, besser etwa 3 cm).<sup>1)</sup> Diese Resonanzlage von  $B$  liegt etwa 14 cm hinter dem Ende des Empfängerkreises (entsprechend  $\frac{1}{4}\lambda$  des Erregers). Sie ist von ihm etwas weiter entfernt als die Lage, die ich früher<sup>2)</sup> bei der Construction des Apparates als Lage des Bügels  $B$  angegeben habe (7—9 cm hinter dem Ende des Empfängerkreises).

Lässt man nun  $B$  auf der Resonanzlage liegen, und ermittelt die Wellenlänge der in der Empfängerleitung erregten Schwingungen, indem man an Stelle des Condensators  $C$  der Fig. 1 die Paralleldrähte durch einen zweiten Metallbügel  $B'$  leitend überbrückt und diesen Bügel  $B'$  so verschiebt, dass eine zwischen  $B$  und  $B'$  aufgelegte Vacuumröhre maximal leuchtet, so erhält man  $\frac{1}{2}\lambda = 30$  cm, d. h. eine etwas grössere Zahl, als die oben p. 341 theoretisch ermittelte. Die Vergrösserung (30 cm anstatt 23,4 cm) findet ihre Erklärung durch die Capacitätsvermehrung der Erregerdrähte durch den sich in der Nähe befindlichen Empfängerdraht und durch die Dicke der Erregerdrähte.

Dieser Wert  $\frac{1}{2}\lambda = 30$  cm wird aber nur erhalten, wenn die magnetische (inductive) Koppelung zwischen Erreger- und Empfängerdraht nicht gross ist, d. h. wenn ihr Abstand mindestens 1 cm beträgt. Wird dieser Abstand kleiner (1—3 mm, was man erreichen kann, wenn die Erregerdrähte in dieselbe Horizontalebene verlegt werden wie der Empfängerkreis), so

1) Diesen Abstand zwischen Erreger- und Empfängerdraht kann man bequem variiren durch Verticalverschiebung des Erregers allein.

2) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 272. 1897; Wied. Ann. 61. p. 470. 1897.



werden die im Empfänger inducirten Schwingungen nicht nur stärker, sondern es ändert sich auch die Wellenlänge, und man kann zwei inducirte Perioden beobachten, die um so verschiedener sind, je stärker die magnetische Koppelung zwischen Erreger und Empfänger ist, d. h. je kleiner ihr relativer Abstand ist. So erhielt ich bei 3 mm Abstand die beiden Schwingungen  $\frac{1}{2}\lambda = 37$  cm und  $\frac{1}{2}\lambda' = 21$  cm. Diese Resultate entsprechen durchaus den theoretischen Deductionen von Oberbeck<sup>1)</sup> und M. Wien<sup>2)</sup>, nach denen bei magnetischer Koppelung (z. B. bei einem Teslatransformator) im Erreger sowohl, als im Empfänger je zwei Perioden der Wellenlänge  $\lambda$  und  $\lambda'$  bestehen<sup>3)</sup>, welche das Gesetz befolgen:

$$(1) \quad \lambda^2 + \lambda'^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2,$$

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 55. p. 627. 1895, Formel (11) (sie enthält einen Druckfehler, der Factor  $\pi$  muss fortfallen).

2) M. Wien, Wied. Ann. 61. p. 159. 1897.

3) Die erste der von Mazotto (Nuov. Cim. (3) 36. p. 189. 1894; 4) 6. 1897), von mir (Wied. Ann. 55. p. 636. 1895; 60. p. 18. 1897) und von M. Lamotte (Wied. Ann. 65. p. 100. 1898) als Oberschwingung gedutete Welle in einem Blondlotapparat erklärt sich nach dieser zuerst von Oberbeck gegebenen Theorie, die ich durch zahlreiche Messungen an einem grösseren Apparate sehr gut bestätigt fand, wie ich an anderer Stelle beschreiben will. Die eigentlichen Oberschwingungen des Erregers, welche ja allerdings stets vorhanden sind (vgl. M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 435. 1898; — F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 5. p. 872. 1901), scheinen mir bei den bisherigen Messungen von Lamotte und mir nicht von Einfluss gewesen zu sein, da sie viel schwächer als die Grundschwingung des Erregers sind. Vielmehr erklären sich die von Lamotte und mir beim Blondloterreger gefundenen sogenannten höheren Oberschwingungen als Oberschwingungen der Empfängerleitung in folgender Weise: Wenn der Bügel *B* weit vom Erreger entfernt wird, so ist die Grundschwingung des Empfängers langsamer, als die des Erregers. Es entstehen daher zunächst im Empfänger zwei nicht sehr intensive Wellen, welche die Gleichung (1) befolgen. Die erste Oberschwingung der Empfängerleitung, die nahezu doppelt so schnell erfolgt, als ihre Grundschwingung (nicht genau wegen der teilweisen Petroleumumgebung und der kreisförmigen Ausbiegung der Drähte), liegt dann eventuell so nahe der Grundschwingung des Erregers, dass dadurch wieder zwei neue Wellen in der Empfängerleitung inducirt werden, welche kräftiger sind, als die beiden ersten. Eventuell kann die zweite Oberschwingung der Empfängerleitung wiederum Anlass zu zwei weiteren kleineren Wellen bieten etc. Diese Auffassung habe ich durch später zu beschreibende Versuche bestätigen können. — Eigentliche Oberschwingungen des Erregers

wenn  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Wellenlängen der Eigenschwingungen von Erreger und Empfänger sind. Für den Fall ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ) der Resonanz ist daher

$$(2) \quad \lambda^2 + \lambda'^2 = 2 \lambda_1^2.$$

In der That wird diese Gleichung gut bestätigt, denn es ist

$$\frac{1}{2} \lambda = 37 \text{ cm}, \quad \frac{1}{2} \lambda' = 21 \text{ cm}, \quad \frac{1}{2} \lambda_1 = 30 \text{ cm},$$

$$\text{d. h.} \quad \left(\frac{1}{2} \lambda\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \lambda'\right)^2 = 1370 + 440 = 1810,$$

während  $2 \cdot \left(\frac{1}{2} \lambda_1\right)^2 = 1800$  ist.

Das Auftreten zweier Schwingungen im Apparat kann nun dann bei den Beobachtungen nicht stören, wenn die Vacuumröhre  $V$  gerade auf einen Knoten der Potentialschwingung der kleineren Welle gelegt wird, d. h. um 21 cm (genauer um 20 cm wegen der Bügelverkürzung<sup>1)</sup>) hinter dem Bügel  $B$ . *Auf diesen Punkt muss man also bei Anwendung des Apparates achten.*

Da nun aber die Vacuumröhre am besten leuchtet, wenn sie um  $\frac{1}{4} \lambda$  entfernt liegt von dem Bügel  $B$ , so ist es günstig, wenn die beiden im Apparat auftretenden Schwingungen  $\lambda$  und  $\lambda'$  nahezu das Verhältnis 2:1 haben. Denn wenn dann die Röhre um  $\frac{1}{4} \lambda$  hinter  $B$  aufgelegt wird, so ist dies zugleich eine Knotenlage für die Welle  $\lambda'$ , da dann  $\frac{1}{4} \lambda = \frac{1}{2} \lambda'$  ist, d. h. die Röhre  $V$  wird dann nur die Welle  $\lambda$  anzeigen. Man kann nun das Verhältnis  $\lambda : \lambda' = 2:1$  leicht erreichen, wenn man den Bügel  $B$  etwas näher an den Erreger heranschiebt, als es der Resonanzlage entspricht, denn dadurch wird  $\lambda_2$  und nach der Theorie (vgl. auch Gleichung (1)) sowohl  $\lambda$  als  $\lambda'$  kleiner. Eine nicht zu grosse Abweichung der Lage des Bügels  $B$  von der Resonanzlage beeinträchtigt bei starker magnetischer Koppelung die Intensität der Wellen in den Paralleldrähten nur wenig.

So erhielt ich z. B. wenn  $B$  um 3 cm von der Resonanzlage aus nach dem Erreger zu geschoben wurde die beiden Wellenlängen  $\frac{1}{2} \lambda = 35$  cm und  $\frac{1}{2} \lambda' : 18$  cm.

würden dagegen von Einfluss sein, wenn der Bügel  $B$  möglichst nahe nach dem Erreger zu läge. Die Wirkungen sind aber sehr schwach im Vergleich zu den von mir und Lamotte beschriebenen Versuchen.

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. 60. p. 11. 1897.

Diese Lage des Bügels  $B$  entspricht annähernd der Lage, die ich früher bei der Beschreibung des Apparates als Vorschrift angegeben habe, und da bei dieser Lage das Auftreten der Welle  $\lambda'$  nicht stört, wenn die Vacuumröhre  $V$  in die Mitte zwischen  $B$  und die erste Resonanzlage von  $B'$  auf die Paralleldrähte gelegt wird, so habe ich bei der Beschreibung des Apparates die kleinere Welle  $\lambda'$  nicht erwähnt. Bei der durch die Tesla-Speisung gesteigerten Intensität der Wellen könnte sich aber doch die Welle  $\lambda'$  störend bemerkbar machen, da das Verhältnis  $\lambda:\lambda'$  von der Stärke der magnetischen Koppelung abhängt, d. h. vom Abstand des Erregerdrahtes vom Empfängerdraht, und dieser Abstand könnte zufällig einmal stärker vom normalen Wert abweichen.

Daher empfehle ich als Vorschrift: Der Bügel  $B$  wird zunächst etwa 7—9 cm hinter das Ende des Empfängerkreises aufgelegt (wie ich es früher angegeben habe), die Vacuumröhre etwa 17 cm hinter  $B$  über die Drähte, und die Resonanzlage eines zweiten Bügels  $B'$  aufgesucht. Erhält man dann nur eine (oder bei längerer Leitung hinter  $B$  mehrere) Resonanzlagen von  $B'$ , die nur einer Schwingung (von  $\frac{1}{2}\lambda$  etwa gleich 36 cm) entsprechen, so ist der Apparat gebrauchsfertig, wenn aber durch das Leuchten der Vacuumröhre ausserdem noch Resonanzlagen von  $B'$  erhalten werden, die einer kleineren Wellenlänge  $\lambda'$  entsprechen, so ist der Bügel  $B$  so zu verschieben, dass das Verhältnis  $\lambda:\lambda'$  möglichst<sup>1)</sup> annähernd gleich 2:1 wird und die Vacuumröhre  $V$  auf eine Knotenlage der Potentialschwankung der Welle  $\lambda'$  aufzulegen. Dann wird man durch  $\lambda'$  nicht gestört.

Meistens wird diese Vorschrift unnötig sein, wenn  $V$  etwa 17 cm hinter  $B$  aufgelegt wird. Nur wenn  $V$  wesentlich näher oder entfernter an  $B$  läge, wird diese Vorschrift von Wichtigkeit.

Noch ein Punkt bedarf bei der Theorie des Blondlot-Erregers der Aufklärung. Verwendet man einen Blondlot-Erreger ohne Endcondensator, d. h. einfach zwei halbkreisförmig gebogene Drähte, wie sie bei meinem Apparate verwendet sind, so ist die Intensität der in der Empfangsleitung indu-

1) Die Verschiebung des Bügels  $B$  hat seine Grenzen, damit die Resonanzlagen des zweiten Bügels  $B'$  nicht ausserhalb des Messbereiches (der dem Apparat beigefügten Scala) fallen.

cirten Wellen wesentlich grösser, wenn die Funkenstrecke  $F$  des Erregers in der in Fig. 1 und Fig. 3 gezeichneten Lage liegen, als wenn sie hinten am Schluss der Empfangsleitung



Fig. 3.



Fig. 4.

liegt (Fig. 4). Da in  $F$  das Maximum der Stromstärke liegt, so sollte man zunächst von der Lage der Fig. 4 eine bessere Wirkung erwarten, als von der Lage der Fig. 3, da die Erregung durch Magnetoinduction stets dann am wirksamsten ist, wenn sie an Stellen der Secundärleitung angreift, in welchen das Maximum der Stromschwankung liegt, und dieses liegt bei der Empfangsleitung am geschlossenen Ende ihres Kreises (und am Bügel  $B$ ).

Der Widerspruch erklärt sich dadurch, dass der Erreger mit dem Empfänger nicht nur magnetisch, sondern auch (allerdings schwach) elektrisch gekoppelt ist. Nennen wir die beiden Erregerhälften 1 und 2, und bezeichnen wir eine Stromstärke und elektromotorische Kraft als positiv, wenn sie im Sinne des Uhrzeigers fließt bez. wirkt, so ist bei Fig. 3 die Stromstärke im Erreger:

$$i \sim \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial t},$$

wenn  $V_1$  und  $V_2$  die elektrischen Potentiale an den freien Enden der Erregerdrähte 1 und 2. Die magneto-inductive elektromotorische Kraft in der Empfängerleitung ist daher:

$$E_m \sim - \frac{\partial i}{\partial t} \sim - \frac{\partial^2 (V_1 - V_2)}{\partial t^2}.$$

Wenn nun aber  $V_1$  positiv,  $V_2$  negativ ist, so gehen auch einige elektrische Kraftlinien vom Draht 1 in die Empfangs-

leitung, in ihr im Sinne des Uhrzeigers entlang, und treten dann in den Draht 2. Dadurch wird eine elektromotorische Kraft in der Empfangsleitung hervorgerufen, welche ist:

$$E_e \sim V_1 - V_2.$$

Da nun bei Schwingungen  $V_1 - V_2$  das entgegengesetzte Vorzeichen als  $\partial^2(V_1 - V_2)/\partial t^2$  hat, so haben  $E_m$  und  $E_e$  dasselbe Vorzeichen, und beide elektromotorischen Kräfte verstärken sich.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle der Fig. 4. Hier ist

$$i \sim - \frac{\partial(V_1 - V_2)}{\partial t},$$

daher

$$E_m \sim + \frac{\partial^2(V_1 - V_2)}{\partial t^2},$$

während ist

$$E_e \sim V_1 - V_2.$$

Hier haben also  $E_e$  und  $E_m$  entgegengesetztes Vorzeichen, und daher tritt schwächere Wirkung in der Empfangsleitung ein, als in Fig. 3.

Verwendet man einen Blondlot-Erreger mit grösserem Condensator an den Enden der Erregerdrähte, sodass die Stromstärke in der ganzen Erregerleitung merklich constant ist und elektrische Kraftlinien nur zwischen den Condensatorplatten verlaufen, dagegen nicht vom Erreger in den Empfänger übertreten, so ist die Lage der Funkenstrecke  $F$  des Erregers für die Wirkung auf den Empfänger gleichgültig.

Der Apparat wird ausser von den Firmen Stöhrer (Leipzig) und Leybold (Köln) jetzt auch von W. Schmidt (Giessen) gefertigt. Letztere Firma liefert auf Wunsch auch den Tesla-Transformator mit Leydener Flasche und ich kann bei dieser Firma das Functioniren des ganzen Apparates selbst controliren.

Giessen, März 1902.

(Eingegangen 18. März 1902.)

**7. Ueber asymmetrische Schwingungen um eine Lage stabilen Gleichgewichtes;  
von Franz Richarz und Paul Schulze.**

(Aus dem Boscha-Jubiläum der Arch. Néerl. des Sc. ex. et nat. 1901.)

Bei der Berechnung einer stabilen Gleichgewichtslage aus einer Reihe von aufeinander folgenden Umkehrpunkten ist stillschweigende Voraussetzung, dass die Schwingungen symmetrisch sind. Diese Voraussetzung ist dann erfüllt, wenn die Kraft bez. das Drehungsmoment, welche das aus der Ruhelage abgelenkte System in diese zurückzuführen bestrebt ist, für entgegengesetzt gleiche Ablenkungen denselben absoluten Wert hat. Das ist bei den weitaus meisten zur Beobachtung kommenden Schwingungen der Fall. Bei einigen häufig benutzten Apparaten treten aber asymmetrische Schwingungen auf, wenn auch vielfach nur in sehr geringem Grade. Asymmetrisch sind z. B. die Schwingungen einer Magnetnadel, deren Ruhelage nicht mit dem magnetischen Meridian übereinstimmt, und zwar infolge von Drehung der Aufhängung wie beim erdmagnetischen Intensitätsvariometer nach F. Kohlrausch<sup>1)</sup>, oder bei einem Galvanometer mit einer durch andere Ursachen abgelenkten Nadel.

In jenem Falle beruht die Asymmetrie der Schwingungen darauf, dass das dem Sinus des Ablenkungswinkels proportionale Drehungsmoment des Erdmagnetismus nur für den Meridian sich nach beiden Seiten hin symmetrisch verändert. Aber auch jede Nadel eines Galvanometers, durch dessen Windungen ein Strom fließt, wird um ihre abgelenkte Lage asymmetrisch schwingen, sobald das Feld der durch den Strom gedrehten Kraftlinien nicht um die Nadel symmetrisch verteilt ist, was nur ausnahmsweise vollkommen der Fall sein wird. Ferner werden die Schwingungen jeder Drehwaage asymmetrisch sein, die eine Gleichgewichtslage, von der torsionslosen abweichend, infolge von ablenkenden Kräften, sei es durch gravi-

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl. p. 328. 1901.

tirende Massen, sei es durch magnetische oder elektrische Mengen, angenommen hat.

Die Asymmetrie solcher Schwingungen ist z. B. beim Sinuselektrometer von R. Kohlrausch<sup>1)</sup> gelegentlich sehr auffallend.

Hier wird die Asymmetrie hervorgebracht dadurch, dass Kräfte, die dem Newton'schen Gesetz gehorchen, asymmetrisch nach einer Seite zu- und nach der anderen abnehmen. In einer dritten Kategorie von Fällen hält ein dem Sinus des Ablenkungswinkels proportionales Drehungsmoment einer Kraft vom Newton'schen Gesetz das Gleichgewicht; *beide* ändern sich also asymmetrisch und nur ausnahmsweise werden beide Asymmetrien von entgegengesetztem Sinne und absolut gleich sein. Solche asymmetrische Schwingungen kommen vor und sind leicht zu beobachten bei der Anwendung der gewöhnlichen Wage zur absoluten Messung elektrostatischer Potentiale nach Kirchhoff<sup>2)</sup> oder zur Messung magnetischer Kräfte; auch bei ihrer Anwendung zu Gravitationsmessungen könnte Asymmetrie der Schwingungen stattfinden, war aber bei den bisherigen Versuchen thatsächlich verschwindend gering.

Im Folgenden ist für je einen Fall der erst- und der letztgenannten Kategorie der Zusammenhang der Asymmetrie mit den übrigen bestimmenden physikalischen Grössen theoretisch und experimentell ermittelt worden. Ferner ist ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Asymmetrie der Schwingungen und derjenigen der Ablenkungen entwickelt, welche aus letzterer erstere zu berechnen gestattet.

#### I. Theorie der Schwingungen eines durch Torsion aus dem Meridian abgelenkten Magneten.

Es sei  $NMS$  in dem Grundriss Fig. 1 die Lage des Magneten im Meridian ohne Torsion seiner unifilaren Aufhängung. Wenn der Torsionskopf um einen Winkel  $NMC = \omega$  gedreht wird, sei  $DM D'$  die abgelenkte Ruhelage, die mit dem Meridian den Winkel  $\gamma$  bildet.  $BMB'$  sei eine beliebige Lage des Magneten bei seinen Schwingungen um die Ruhelage  $DM D'$ ,

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88. p. 497. 1858.

2) G. Kirchhoff in F. Kohlrausch, Lehrbuch p. 518.

mit welcher er den Winkel  $\alpha$  bildet. In dieser Lage wirken auf ihn zwei Drehungsmomente, das vom Erdmagnetismus herrührende proportional  $\sin(\gamma + \alpha)$ ; das von der Torsion herrührende proportional  $[\omega - (\gamma + \alpha)]$  im entgegengesetzten Sinne.

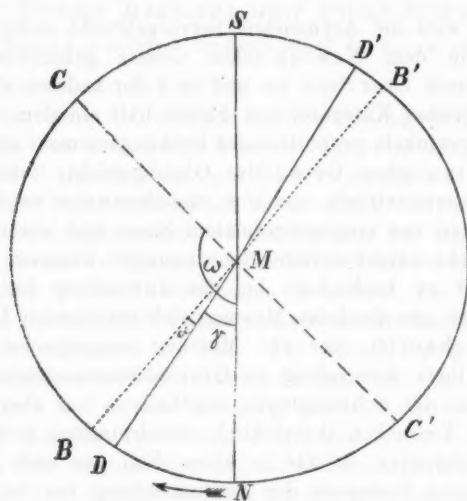


Fig. 1.

Bezeichnen wir mit  $K$  das Trägheitsmoment des schwingenden Systems, mit  $D$  eine positive Constante, und beachten, dass für  $\alpha = 0$  die beiden Drehungsmomente gleich und entgegengesetzt sein sollen, so folgt:

$$(1) \quad K \frac{d^2 \alpha}{dt^2} = -D \sin(\gamma + \alpha) + D \frac{\omega - (\gamma + \alpha)}{\omega - \gamma} \sin \gamma.$$

Hieraus folgt das Integral der lebendigen Kraft, wenn noch festgesetzt wird, dass  $\alpha = +\vartheta$  ein Umkehrpunkt sei, als:

$$(2) \quad \begin{cases} K \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2 = 2D [\cos(\gamma + \alpha) - \cos(\gamma + \vartheta)] \\ + 2D(\alpha - \vartheta) \sin \gamma - \frac{D \sin \gamma}{\omega - \gamma} (\alpha^2 - \vartheta^2). \end{cases}$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich Null, so giebt die andere Wurzel  $\alpha$  der Gleichung den anderen Umkehrpunkt an. Die resultirende Gleichung kann aufgelöst werden, wenn wir an-



nehmen, dass die Asymmetrie nur klein sei, d. h. dass dem Umkehrpunkte  $\alpha = +\vartheta$  auf der positiven Seite ein anderer  $\alpha = -\vartheta + \varepsilon$  auf der negativen Seite entspreche, wo  $\varepsilon$  eine kleine Grösse ist, von der höhere Potenzen als die erste vernachlässigt werden können.<sup>1)</sup> Dann folgt für die Grösse  $\varepsilon$  der Asymmetrie:

$$(3) \quad \varepsilon = \frac{2(\vartheta - \sin \vartheta)}{1 - \sin(\gamma - \vartheta) : \sin \gamma + \vartheta : (\omega - \gamma)}.$$

Für kleine Amplituden  $\vartheta$  vereinfacht sich dieser Ausdruck noch weiter zu:

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{1}{3} \cdot \frac{\vartheta^3}{\operatorname{ctg} \gamma + 1 : (\omega - \gamma)}.$$

Die Discussion dieses Ausdruckes<sup>2)</sup> zeigt zunächst, dass die grössere Elongation stattfindet in derjenigen Richtung, in welcher die Aufhängung tordiert worden ist. Ferner wird, wenn der Wert von  $\gamma$  ungeändert bleibt,  $\varepsilon$  um so grösser, je grösser  $(\omega - \gamma)$  oder  $\omega$  wird, d. h. je grösser der Torsionswinkel ist. Wenn man also lange dünne Suspensionsdrähte nimmt und stark drillt, erhält man *cet. par.* stärkste Asymmetrie. Letztere wächst bei einem bestimmten Drahte mit  $\gamma$ , von  $\gamma = 0$ , d. h. der Lage im Meridian ab, durch den ganzen ersten Quadranten hindurch und auch noch mit weiter fortschreitender Drillung, wenn  $\gamma$  in den zweiten Quadranten gelangt, bis zu einem Werte  $\gamma_m$ , für den

$$(5) \quad -\operatorname{ctg} \gamma_m = 1 : (\omega - \gamma_m)$$

ist. An dieser Stelle wird  $\varepsilon$  auch für noch so kleine Werte der Amplitude  $\vartheta$  unendlich gross, im Widerspruch mit den Voraussetzungen. Jedoch hört an dieser Stelle auch die Gleichgewichtslage auf stabil zu sein. Dies erkennt man aus der Discussion des Ausdruckes für die Geschwindigkeit, deren absoluter Wert in einer Gleichgewichtslage ein Maximum oder Minimum ist, je nachdem diese stabil oder labil ist. Man findet dann, dass sie für Werte von  $\gamma > \gamma_m$  labil wäre. Die Stelle  $\gamma = \gamma_m$  entspricht einem Uebergange von stabilem zu

1) Die ausführliche Rechnung vergleiche in der Inaug.-Diss. von Paul Schulze, p. 12—15. Greifswald 1901.

2) l. c. p. 15—20.

labilem Gleichgewicht, wie ihn analog Ewing<sup>1)</sup> gelegentlich behandelt, aber irrtümlich als indifferentes Gleichgewicht bezeichnet, man muss ihn als stabil-labil bezeichnen; er entspricht der Lage eines schweren Massenpunktes auf der Höhe eines sattelförmigen Passüberganges.

Unser obiges Resultat für die Asymmetrie können wir also dahin aussprechen, dass  $\varepsilon$  bei einer bestimmten Aufhängung jedesmal um so grösser wird, je näher  $\gamma = \gamma_m$  wird, d. h. je näher die stabile an die stabil-labile Gleichgewichtslage heranrückt.

Letztere liegt für verschiedene Aufhängungen verschieden. Je grösser  $(\omega - \gamma)$  gemacht wird, was bei stark gedrehten dünnen langen Drähten erreicht werden kann, um so näher rückt  $\gamma_m$  an  $\pi/2$  heran. Ist dagegen  $(\omega - \gamma)$  klein, d. h. wenn die Drehung des Torsionskopfes eine fast ebenso grosse Ablenkung des Magneten bewirkt, was bei dicken kurzen Drähten zutrifft, so rückt die Lage  $\gamma_m$  an  $\pi$  heran. Von Interesse für die stattfindenden Schwingungen ist noch der Fall  $\omega = \gamma = \pi$ , der stets einem labilen Gleichgewicht entspricht.

Trotzdem können um diese Lage Schwingungen stattfinden, wenn nämlich die Directionskraft der Aufhängung gross ist; dann liegt auf beiden Seiten von  $\gamma = \pi$  je eine Lage stabilen Gleichgewichtes, und der Magnet kann über diese beiden und die zwischen ihnen liegende labile Lage hinweg Schwingungen ausführen, die dann bei der völligen Symmetrie der Anordnung ebenfalls symmetrisch sind.

## II. Experimentelle Bestätigungen.

Zur *Demonstration* asymmetrischer Schwingungen, welche dem besprochenen Falle vollkommen analog sind, eignet sich folgende Anordnung. Ein längerer dünnerer Draht ist horizontal ausgespannt, das eine Ende ist festgeklemt, das andere kann tordirt werden. In der Mitte des Drahtes ist senkrecht zu ihm ein dünner Stab an ihn angelötet, der bei untordirtem Draht vertical herabhängt. Durch Torsion wird der Stab an-

1) J. A. Ewing, *Magnetische Induction etc.* p. 280ff. Berlin und München bei Oldenbourg, 1892.

gehoben; auf einer rohen Kreisteilung kann man dann die Asymmetrie der Schwingungen in dem angegebenen Sinne und ihre Beziehung zu der stabil-labilen Uebergangslage ohne weiteres erkennen.<sup>1)</sup> Schwingungen um eine labile Gleichgewichtslage, die zwischen zwei stabilen liegt, kann man übrigens an einer vertical stehenden, dünnen, elastischen Lamelle beobachten, deren unteres Ende fest eingeklemmt, das obere passend beschwert ist.

Die *quantitative Bestätigung* der Formel (3) bez. (4) wurde an dem in I. zu Grunde gelegten Falle selbst vorgenommen. Dabei wurde zunächst controlirt, ob die Schwingungen um den Meridian als Ruhelage symmetrisch seien. Dies war nur unvollkommen der Fall, so lange in dem Suspensionsdrahte noch elastische Nachwirkung von seiner zusammengerollten Aufbewahrung her vorhanden war, welche Nachwirkung sich auch in langsamen Nullpunktsverschiebungen geltend machte. Durch vorheriges Ausglühen der Drähte konnte die Ursache beider Störungen beseitigt werden. Damit, wie aus der Theorie gefolgert wurde, eine *cet. par.* möglichst grosse Asymmetrie zu erwarten war, wurden lange dünne Suspensionsdrähte benutzt.

Einerseits wurden nun der Drehungswinkel  $\omega$  des Torsionskopfes und der Ablenkungswinkel  $\gamma$  des Magneten gemessen, und daraus, sowie aus der Amplitude  $\vartheta$  der jedesmaligen Schwingungen, die Asymmetrie  $\varepsilon$  entweder nach (3) oder nach (4) berechnet.<sup>2)</sup> Es ergeben sich zwischen beiden Berechnungsweisen nur Unterschiede, die innerhalb der Grenzen der Unsicherheit der Beobachtungen lagen.

Andererseits wurden eine Reihe von aufeinander folgenden Umkehrpunkten mit Spiegel und Scala abgelesen und daraus direct die Grösse  $\varepsilon$  der Asymmetrie ermittelt. Dazu war dann noch Bestimmung der Ruhelage vor und nach den Schwingungsbeobachtungen erforderlich, zu welchem Zwecke jedesmal der Magnet bis auf Schwingungen von wenigen Scalenteilen be-

1) Nimmt man als den „Stab“ einen Magneten, und drillt den Draht bis zu horizontaler Lage des Stabes, so hat man ein gegen Variationen der Verticalintensität empfindliches Instrument, das vielleicht der Lloyd'schen Wage in mancher Beziehung überlegen wäre.

2) Ausführliche Mitteilung des Beobachtungsmateriales nebst Rechnungen vgl. Inaug.-Diss. p. 35–51.

ruhigt wurde. Dabei stellte sich heraus, dass für eine hinreichend sichere Bestimmung der Asymmetrie bei deren Kleinheit immer eine grössere Anzahl von Schwingungen durch Mittelbildung zusammengefasst werden mussten.

Im allgemeinen ergab sich eine um so bessere Bestätigung der Formel (3) oder (4), je kleiner die Amplituden waren; um

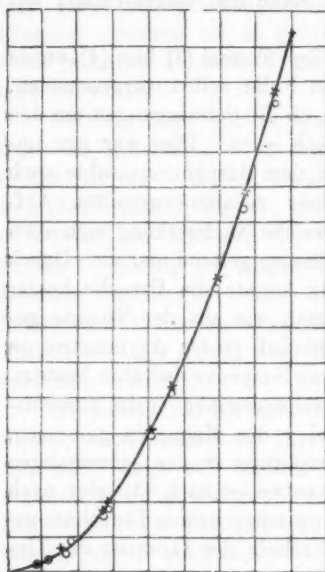


Fig. 2.

so kleiner wird ja auch die Asymmetrie, und schon bei Ableitung von (3) war die Voraussetzung gemacht, dass jene sehr klein sei. Als Gesamtergebnis ergab sich eine gute Bestätigung der Theorie, gut in Anbetracht dessen, dass es sich immer nur um kleine Differenzen grosser Einzelwerte handelt. Einige Zahlen sollen mitgeteilt werden. Bei einer ersten Beobachtungsreihe betrug  $\omega$   $111^\circ$ ,  $\gamma$   $50^\circ 31', 75$ . Dabei waren die auf den Bogen reducirten Elongationen bei einem Scalenabstande von 1300 Scalenteilen anfänglich nach der einen Seite 454,7, nach der anderen 464,4 Scalenteile. Gegen Schluss der Reihe betrugen die Elongationen im Mittel aus 12 auf-

einander folgenden Umkehrpunkten 137,91 bez. 139,22. Hieraus folgt  $\varepsilon$  direct = 0,00050; die Berechnung nach (3) ergibt denselben Wert, nach (4) 0,00054. Bei einer zweiten Reihe ergab sich für die Asymmetrie:

Elongationen	$\varepsilon$ beobachtet	$\varepsilon$ berechnet
148,98 bez. 150,08	0,000 81	0,000 88
113,71 „ 114,87	0,000 45	0,000 47

Bei zwei weiteren Versuchsreihen war die Asymmetrie grösser; es betrugen bei ihnen  $\omega$   $221,3^\circ$  und  $261,8^\circ$ ;  $\gamma$   $56^\circ 18'$

und  $72^{\circ}28'$ . Die Elongationen waren bei einer Reihe zu Anfang 378,1 nach der einen, 419,5 nach der anderen Seite; zu Ende 65,75 bez. 66,85. Bei der einen Reihe ergaben sich Abweichungen von Beobachtung und Berechnung in dem *einen*, bei der anderen Reihe in dem *anderen* Sinne. Vereinigt man die Werte von  $\varepsilon$  aus diesen beiden Reihen durch Mittelbildung, so erhält man die in Fig. 2 mit  $\circ$  bez.  $+$  bezeichneten beobachteten bez. berechneten Werte der Asymmetrie als Function der Amplitude bei zweckmässig verändertem Maassstab.

### III. Theorie der Schwingungen einer magnetischen Waage.

Als Typus eines Falles, in dem asymmetrische Schwingungen dadurch zu stande kommen, dass ein entgegengesetzt gerichtetes Drehungsmoment einer Newton'schen Kraft das Gleichgewicht hält, ist folgende Anordnung anzusehen, die auch dazu dienen kann, das Princip der absoluten Messung magnetischer Kräfte zu demonstrieren.

An einer Waage sei an Stelle der einen Schale ein Magnetstab angehängt (Fig. 3). Senkrecht unter diesem Magneten wird ein zweiter aufgestellt, und zwar, wie wir im Folgenden annehmen, so, dass die ungleichnamigen Pole einander gegenüberstehen.

Auf die Schale der anderen Seite sind so viel Gewichte aufgelegt, dass der Waagebalken sich wieder in horizontaler Lage im Gleichgewicht befindet.

Dann befindet sich der Schwerpunkt  $S$  der Wage einschliesslich der daranhängenden Last nicht senkrecht unter dem Unterstützungspunkt  $U$ , sondern die Verbindungslinie  $SU$  beider Punkte bildet mit den Verticalen einen Winkel  $\gamma$ . In einer beliebigen Lage während der Schwingungen bildet der Waagebalken mit

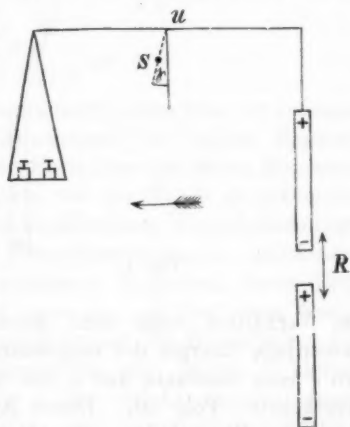


Fig. 3.

der Horizontalen einen Winkel  $\alpha$ ; dann bildet  $SU$ , Fig. 4, mit der Verticalen den Winkel  $(\gamma + \alpha)$ . Am einfachsten kann dann direct die Gleichung der lebendigen Kraft hingeschrieben werden. Wenn  $M$  die Gesamtmasse,  $d$  den Abstand  $SU$ , und

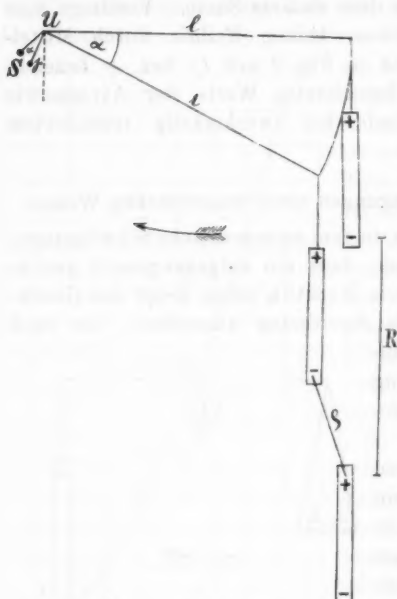


Fig. 4.

im Verhältnis sogar sehr gross gezeichnet werden.) Die potentielle Energie der magnetischen Kraft wird dann  $-F/\varrho$ , wo  $F$  eine Constante und  $\varrho$  der variable Abstand der einander zugekehrten Pole ist. Dieser Abstand sei bei horizontaler Lage des Waagebalkens  $R$ . Dann findet<sup>1)</sup> man aus Fig. 4, wenn noch  $l$  die halbe Waagebalkenlänge bedeutet,

$$(6) \quad \varrho = \sqrt{R^2 - 2Rl \sin \alpha + 4l^2 \sin^2(\alpha/2)}.$$

Den Wert von  $F$  findet man daraus, dass die Lage Fig. 3 eine Gleichgewichtslage ist:

$$(7) \quad Mdg \sin \gamma = (F/R^2)l.$$

1) Vgl. P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 57–63.

$g$  die Schwerkraft bedeutet, wird die potentielle Energie der Schwere

$$= -Mdg \cos(\gamma + \alpha).$$

Für die magnetische Kraft nehmen wir an, dass die Magnete im Verhältnis zu ihrer Länge sehr nahe einander gegenüberstehen, noch näher im Verhältnis, als in Fig. 3 gezeichnet. Dann überwiegt weitaus die Wirkung der einander benachbarten Pole, sodass diese nur allein berücksichtigt zu werden braucht. (In Fig. 4 musste zur besseren Uebersicht der geometrischen Configuration der Wirklichkeit wider-

(8)

wo  
ange  
besti  
wird  
so b  
anal

(9)

wo

gieb

(10)

Elon  
erfol  
wird  
auch  
der  
bei  
fernu  
scha  
horiz  
wird  
zu.  
Wer  
(11)

Rech  
Vern  
folgen

In der Gleichung der lebendigen Kraft:

$$(8) \quad \frac{K}{2} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2 - M d y \cos(\gamma + \alpha) - \frac{F}{\varrho} = \text{Const.},$$

wo  $K$  das Trägheitsmoment bedeutet, sind für  $F$  und  $\varrho$  die angegebenen Werte einzusetzen. Die Constante wird dadurch bestimmt, dass als *ein* Umkehrpunkt  $\alpha = +\vartheta$  angenommen wird; dann resultirt eine zu (2) analoge Gleichung, die gerade so behandelt wird. Für die Grösse der Asymmetrie folgt dann analog (3):

$$(9) \quad \varepsilon = \frac{2 R^2 B - 2 R^2 \sqrt{E B} - 4 B \sqrt{E} l \sin \vartheta}{R^2 C - 2 l C \sqrt{E} \sin \vartheta - 2 l B \sqrt{E} \sin(\gamma - \vartheta) : \sin \gamma},$$

wo

$$B = R^2 + 2 l R \sin \vartheta + 4 l^2 \sin^2(\vartheta/2)$$

$$C = 2 l R \cos \vartheta + 2 l^2 \sin \vartheta$$

$$E = R^2 - 2 l R \sin \vartheta + 4 l^2 \sin^2(\vartheta/2).$$

Nehmen wir die Amplitude  $\vartheta$  als sehr klein an, so ergibt sich<sup>1)</sup> entsprechend (4):

$$(10) \quad \varepsilon = \frac{2 l^2 / R^2}{\text{ctg } \gamma - 2 l / R} \vartheta^2.$$

Die Discussion dieses Ausdruckes<sup>2)</sup> zeigt, dass die grössere Elongation im Sinne einer Annäherung der beiden Magnete erfolgt. Für  $R = \infty$ , d. h. nach Fortnahme des festen Magneten wird  $\varepsilon = 0$ ; denn es wird dann, wie aus Fig. 3 zu erkennen, auch  $\gamma = 0$ , d. h. bei horizontal äquilibrirtem Waagebalken liegt der Schwerpunkt unter dem Unterstützungspunkt. Lässt man bei gegebener Waage und gegebenen Magneten, deren Entfernung  $R$  kleiner werden, so muss man auf der linken Waagschale Gewichte zulegen, damit jedesmal der Waagebalken bei horizontaler Lage im Gleichgewichte sei. Wenn  $R$  kleiner wird, wächst also gleichzeitig  $\gamma$  und die Asymmetrie nimmt zu. Für einen bestimmten Wert  $r$  von  $R$  und den zugehörigen Wert  $\gamma_m$  von  $\gamma$  wird analog (5)

$$(11) \quad \text{ctg } \gamma_m = 2 l / r.$$

1) In der oben citirten Dissertation ist bei der Ausführung dieser Rechnung auf p. 64 und der analogen auf p. 69—71 eine zu weit gehende Vernachlässigung von Gliedern gemacht worden, von der aber die Schlussfolgerungen nicht betroffen werden.

2) P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 65—68.

Dann wird die Asymmetrie  $\varepsilon$  unendlich gross; gleichzeitig wird auch wieder die Gleichgewichtslage stabil-labil, wie durch die entsprechenden Ueberlegungen, wie die an (5) angeknüpften, zu erkennen. Bei noch grösserer Annäherung der Magnete wird das Gleichgewicht labil.

Eine noch nicht erwähnte Schwierigkeit liegt in der Definition des Abstandes  $R$  der sich anziehenden Pole. Die gewöhnliche Annahme, dass letztere um  $\frac{1}{13}$  der Stablänge von den Enden entfernt zu denken sind, trifft jedenfalls nicht zu; denn die beiden nahe gegenüberstehenden Magnete wirken influenzierend aufeinander, im betrachteten Falle sich gegenseitig stärkend, sodass die Pole näher an die Endflächen gerückt zu denken wären. Welcher Wert von  $R$  zu nehmen ist, kann vermöge folgender Ueberlegung aus der Empfindlichkeit der Waage ermittelt werden. Hierzu nehmen wir nur die Werte für so kleine Zulagegewichte  $\delta$ , dass von den erzeugten Ablenkungen  $\beta$  der Waage aus der horizontalen Stellung nur die ersten Potenzen berücksichtigt zu werden brauchen. Dann kann die Lagenänderung der beiden Magnete bei der um den Winkel  $\beta$  aus der Horizontalen herausgedrehten Balkenlage einfach als gegenseitige Annäherung um das Stück  $l\beta$  betrachtet werden. In der abgelenkten Lage ist der Gesamtschwerpunkt  $S$ , Fig. 4, um den Winkel  $(\gamma + \beta)$  aus der Verticalen herausgedreht; das zurückdrehende Moment der Schwere ist dem Drehungsmoment der magnetischen Kraft plus dem des im gleichen Sinne wirkend gedachten Zulagegewichtes  $\delta$  gleich:

$$(12) \quad M d g \sin(\gamma + \beta) = \frac{F l}{(R - l\beta)^2} + \delta l.$$

Für  $F$  wird der aus (7) folgende Wert eingesetzt,  $\sin(\gamma + \beta)$  entwickelt, ebenso  $(R - l\beta)^{-2}$  und für das „Gewicht“  $Mg$  die Bezeichnung  $q$  eingeführt (so wie auch  $\delta$  ein „Gewicht“ bedeuten soll). Dann folgt:

$$q d (\cos \gamma - 2 (l/R) \sin \gamma) \beta = l \delta.$$

Die Empfindlichkeit  $\mu$  der Waage bei untergestelltem Magneten ist definirt durch die Beziehung  $\beta = \mu \delta$ , sodass wir also erhalten:

$$q d (\cos \gamma - 2 (l/R) \sin \gamma) \mu = l.$$



Für  $q d$  können wir noch eine andere Grösse einführen. Aus der Stellung Fig. 3 werde der untere Magnet fortgenommen und auf seiner Seite ein Gewicht  $p$  zugelegt, sodass der Balken wieder horizontal liegt. Dann ist  $q d \sin \gamma = p l$ .

Dies in obige Gleichung eingeführt, giebt:

$$(13) \quad R = 2 p l \mu / (\mu p \operatorname{ctg} \gamma - 1).$$

Dieser Wert für  $R$  wäre in (9) oder in (10) zu benutzen.

#### IV. Experimentelle Bestätigungen.

An einer *Demonstrationswaage* mit weithin sichtbarem Zeiger lassen sich die asymmetrischen Schwingungen in dem beschriebenen Falle leicht zeigen. Man stelle die beiden Magneten recht nahe aneinander; jedoch nicht so nahe, dass nicht noch eine Lage stabilen Gleichgewichtes existirte. Entferne ich aus der letzteren die Waage mit der Hand, sodass die Magnete bis nahe an die labile Lage einander genähert sind, und lasse die Waage dann wieder los, so schwingt der Zeiger über die stabile Lage hinaus bis zu einem Umkehrpunkte auf der entgegengesetzten Seite, von dem man auf der Scala direct erkennt, dass er der Gleichgewichtslage bedeutend näher liegt, als der andere, der labilen Lage nahe Umkehrpunkt.

Zur *exacten Controle* der Theorie wurde durch Anbringung eines Spiegels die Waage zur Ablesung mit Fernrohr und Scala hergerichtet. Der Winkel  $\gamma$  wurde in der Weise bestimmt, dass von der Stellung Fig. 3 ausgehend der untere Magnet entfernt wurde; die Waage nimmt dann eine Stellung ein, bei welcher  $S$  unter  $U$  liegt, d. h. sie dreht sich um den Winkel  $\gamma$  im umgekehrten Uhrzeigersinn;  $\gamma$  kann durch die Ablenkung auf der Scala gemessen werden. Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit  $\mu$  der Waage machte sich geltend, dass die Ablenkung  $\beta$ , die durch ein Zulagegewicht  $\delta$  hervorgerufen wird, nicht einfach proportional  $\delta$  gesetzt werden konnte, sondern

$$(14) \quad \beta = \mu \delta + \nu \delta^2$$

gesetzt werden musste. Die Coefficienten  $\mu$  und  $\nu$  sind aus den beobachteten zusammengehörigen Wertepaaren von  $\delta$  und  $\beta$

nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen.<sup>1)</sup> Der so ermittelte Wert von  $\mu$  ist derselbe, der in Formel (13) einzusetzen ist; denn letztere wurde abgeleitet unter der Annahme, dass die Zulagegewichte  $\delta$  sehr klein seien und nur sehr kleine Ablenkungen  $\beta$  hervorrufen, sodass also  $\mu$  in (13) und (14) übereinstimmend den Grenzwert von  $\beta/\delta$  für verschwindend kleines  $\delta$  vorstellt. Nach Bestimmung der angegebenen Grössen kann  $R$  aus (13) berechnet werden; es ergab sich, wie erwartet, dass die einander zugekehrten Pole der beiden Magnete gegenüber ihrer unbeeinflussten Lage einander genähert erscheinen und zwar von im Mittel 110 mm auf im Mittel 75 mm,

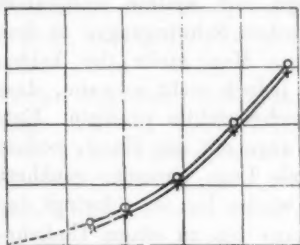


Fig. 5.

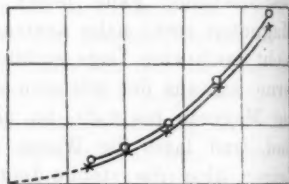


Fig. 6.

während der Abstand der Magnetendflächen im Mittel 60 mm betrug.

Bei zwei Beobachtungsreihen<sup>2)</sup> waren die in (13) und (9) oder (10) einzusetzenden Werte:  $l = 200$  mm,  $\gamma = 3^\circ 10',3$  bez.  $= 3^\circ 50'$ ,  $p = 1,35$  bez.  $= 1,06$  g,  $\mu = 389$  bez. 634 Scalenteile oder in Bogenmaass  $= 0,05953$  bez.  $0,0970$  pro Gramm,  $R = 71,28$  bez.  $80,11$  mm.

Andererseits wurden wieder in derselben Weise, wie im Abschnitt II auseinandergesetzt, Schwingungsbeobachtungen angestellt und aus ihnen die Asymmetrie direct ermittelt. Deren Grösse war in beiden Reihen ungefähr dieselbe; bei der ersten waren die Elongationen anfänglich 314,5 nach der einen, 339,0 nach der anderen Seite; zum Schluss 66,5 bez. 68,5. Die Uebereinstimmung zwischen den direct ermittelten und

1) P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 78—87.

2) l. c. p. 87—90. In der Berechnung von  $\varepsilon$  sind unbedeutende Aenderungen anzubringen; vgl. Anm. 1 p. 357.

den nach (9) oder (10) berechneten Werten der Asymmetrie war ebenso befriedigend, wie bei den Messungen von II. Es zeigte sich auch hier wieder, dass die vereinfachte Formel (10) fast ebenso gute Werte gab, wie die genauere (9).

In Figg. 5 und 6 sind die beobachteten Werte  $\circ$  und die berechneten  $+$  von  $\epsilon$  als Function der Amplitude  $\vartheta$  graphisch abgetragen.

#### V. Zusammenhang von Asymmetrie der Schwingungen und der Ablenkungen.

Im vorigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die durch ein Zulagegewicht  $\delta$  an der magnetischen Waage bewirkte Ablenkung  $\beta$  nicht einfach proportional  $\delta$  gesetzt werden kann, sondern gesetzt werden muss:

$$(14) \quad \beta = \mu \delta + \nu \delta^2.$$

Das bedeutet aber eine *Asymmetrie der Ablenkungen*, d. h. zwei entgegengesetzt gleiche Zulagegewichte  $\delta$  bringen Ablenkungen  $\beta$  hervor, die *nicht* entgegengesetzt gleich sind. Eine solche Asymmetrie der Ablenkungen ist immer dann vorhanden, wenn auch Asymmetrie der Schwingungen vorliegt. In dem Falle, den wir in I. und II. behandelt haben, können wir sie zeigen, indem wir den Torsionskopf noch um einen kleinen Winkel über  $\omega$  hinaus, bez. von  $\omega$  zurück drehen. Ganz allgemein wird für die abgelenkte Lage eine analoge Gleichung wie (12) gelten, welche aussagt, dass die Drehungsmomente der wirkenden Kräfte unter Hinzufügung eines kleinen ablenkenden Drehungsmomentes, welches wir im allgemeinen mit  $\Delta$  bezeichnen wollen, sich das Gleichgewicht halten. Die algebraische Summe der übrigen Drehungsmomente ist eine Function von  $\beta$ , welche die übrigen Grössen als Parameter enthält. Anstatt (12) erhalten wir daher für die Ablenkung allgemein eine Gleichung:

$$f(\beta) = \Delta,$$

oder durch Entwicklung in eine Mac Laurin'sche Reihe, die mit dem dritten Gliede abgebrochen werde:

$$(15) \quad f(0) + \beta f'(0) + \frac{\beta^2}{2} f''(0) = \Delta,$$

$f(0)$  ist die Summe der Drehungsmomente in der unabgelenkten Lage  $\Delta = 0$ ,  $\beta = 0$ ; also gleich Null.

Folglich wird:

$$(16) \quad \beta^2 f''(0) + 2\beta f'(0) = 2\Delta.$$

Diese Gleichung muss nach  $\beta$  aufgelöst werden. Wenn auch  $\beta^2$  vernachlässigt werden könnte, würde  $\beta = \Delta / f'(0)$  resultiren; diesem Werte muss sich der aus (16) ermittelte anschliessen, dadurch wird das Vorzeichen der auftretenden Wurzel entschieden. Letztere kann nach Potenzen von  $\Delta$  entwickelt werden; dann ergibt sich:

$$(17) \quad \beta = \frac{\Delta}{f'(0)} - \frac{f''(0)}{2[f'(0)]^3} \Delta^2.$$

Durch den Coefficienten von  $\Delta^2$  ist die Grösse der Asymmetrie der Ablenkungen bestimmt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch die *Asymmetrie der Schwingungen* generell behandeln, aber nur unter der Voraussetzung kleiner Amplituden, sodass Ausdrücke entsprechend (3) und (9) nicht erhalten werden, sondern nur solche wie (4) und (10). Die Differentialgleichung für den variablen Winkel  $\alpha$  wird:

$$(18) \quad K \frac{d^2 \alpha}{dt^2} = -f(\alpha),$$

wo  $f$  dieselbe Function wie zuvor bedeutet.  $f(\alpha)$  wird nun wieder in eine Mac Laurin'sche Reihe entwickelt, die mit dem dritten Gliede abgebrochen werde; da  $f(0) = 0$ , folgt:

$$K \frac{d^2 \alpha}{dt^2} = -\alpha f''(0) - \frac{\alpha^3}{2} f'''(0),$$

welche Gleichung eine Erweiterung der Differentialgleichung elastischer Schwingungen darstellt.<sup>1)</sup> Setzen wir fest, dass  $\alpha = \vartheta$  ein Umkehrpunkt sei, so ergibt die Integration

$$K \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)^2 = (\vartheta^2 - \alpha^2) f''(0) + \frac{\vartheta^3 - \alpha^3}{3} f'''(0).$$

Setze ich dies = 0 und dividire durch  $(\vartheta - \alpha)$ , so erhalte ich die Gleichung für den *anderen* Umkehrpunkt, und zwar eine quadratische; die Entscheidung über das Vorzeichen der Wurzel liefert die Ueberlegung, dass für  $f'''(0) = 0$  der andere Umkehrpunkt  $\alpha = -\vartheta$  werden müsste. Die vorkommende

1) P. Schulze, l. c. p. 25—30.

Wurzel kann nach  $\vartheta$  entwickelt werden; für den anderen Umkehrpunkt ergibt sich dann der Wert:

$$\alpha = -\vartheta - \frac{f''(0)}{3 f'(0)} \vartheta^2.$$

Gemäss der Definition von  $\varepsilon$  ist also:

$$(19) \quad \varepsilon = -\frac{f''(0)}{3 f'(0)} \vartheta^2$$

der Form nach mit (4) und (10) übereinstimmend. Die Asymmetrie der kleinen Schwingungen ist also *allgemein* dem Quadrate der Amplitude proportional; und in der That lassen sich die beobachteten Curven Figg. 2, 5 und 6 auch ungezwungen so verlängern, dass sie im Anfangspunkte die Abscissenaxe berühren.

Zwischen  $\varepsilon$  und der durch (17) gegebenen Asymmetrie der Ablenkungen folgt jetzt eine einfache Beziehung.

Schreiben wir statt (17) zur Abkürzung:

$$(20) \quad \beta = m \Delta + n \Delta^2,$$

so wird

$$(21) \quad \varepsilon = \frac{2}{3} \frac{n}{m^2} \vartheta^2.$$

Nach dieser Formel würde allgemein für kleine Schwingungen deren Asymmetrie berechnet werden können, wenn die asymmetrischen Ablenkungen gemessen und in der Form (20) dargestellt sind.

In den vorliegenden *Beobachtungen* ist auch bereits die Gelegenheit zur Prüfung der Beziehung (21) zwischen den asymmetrischen Schwingungen und Ablenkungen gegeben. Das in der Gleichung (14) vorkommende  $\delta$  hängt mit  $\Delta$  von (20) so zusammen, dass

$$\Delta = l \delta.$$

Zwischen den Coefficienten beider Gleichungen gilt daher:

$$m l = \mu, \quad n l^2 = \nu,$$

und aus (21) wird:

$$(22) \quad \varepsilon = \frac{2}{3} \cdot \frac{\nu}{\mu^2} \vartheta^2.$$

In Anknüpfung an (14) wurde auf p. 360 bereits erwähnt, dass  $\mu$  und  $\nu$  aus den Ablenkungen zu berechnen waren, wenn auch damals nur die Werte von  $\mu$  angegeben und gebraucht wurden.<sup>1)</sup> Aus den beiden damaligen Beobachtungsreihen folgte  $\nu = 65,6$  bez. 241 Scalenteile oder im Bogenmaass  $= 0,01003$  bez.  $0,0369 \text{ g}^{-2}$ . Daraus folgt im Bogenmaass  $2\nu/3\mu^2 = 1,89$  bez. 2,6. Durch Einsetzung in (22) kann  $\varepsilon$  berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen werden. Eine gute Uebereinstimmung ist nach den Voraussetzungen dieses Abschnittes nur für sehr kleine Amplituden zu erwarten. Es ergibt sich z. B. bei der ersten Reihe von Schwingungsbeobachtungen:

Für $\vartheta =$	$\varepsilon$ ber. nach (22)	$\varepsilon$ beobachtet
0,04771	0,0043	0,0031
3859	28	21
2856	16	12
2047	0,00079	0,00060
1480	41	40

Wie vorauszusehen, findet sich also bei grösserer Amplitude eine erhebliche Abweichung zwischen den aus der Asymmetrie der Ablenkungen berechneten und den beobachteten Werten von  $\varepsilon$ . In der That würde die Beibehaltung eines weiteren Gliedes in der Mac Laurin'schen Reihe Gl. (15) und in der Entwicklung von (18) zur Folge haben, dass in (17) bez. (19) noch ein Glied mit  $\Delta^3$  bez.  $\vartheta^3$  auftreten müsste; dasjenige in (19) würde von der Integration her mit dem Nenner 4 behaftet sein, sodass auch in (21) ein weiteres Glied mit einem anderen Coefficienten hinzutreten würde. In dieser Weise müsste für grössere Amplituden die Theorie abgeändert werden.

Für kleine Amplitude ergibt sich aber in den Werten 0,00041 berechnet, 0,00040 beobachtet eine sehr befriedigende Bestätigung des in (21) ausgedrückten Zusammenhanges zwischen Asymmetrie der Ablenkungen und der Schwingungen.

1) P. Schulze, l. c. p. 78—83.

## VI. Schlussfolgerungen.

Man kann also für asymmetrische Schwingungen von grösseren Amplituden für jeden einzelnen Fall solche Theorien aufstellen, wie in Abschnitt I. Gl. (1)–(3), III. (6)–(9) geschehen ist, oder aber auch allgemein für kleine Amplituden wie in V., (18) u. (19), woraus I. Gl. (4) und III. Gl. (10) als Specialfälle folgen; dadurch kann man die Asymmetrie der Schwingungen aus anderen Daten der betreffenden Anordnung berechnen. Andererseits kann man auch, wie in V. Gl. (14)–(17), aus Messung der asymmetrischen Ablenkungen nach (20), (21) diejenige kleiner Schwingungen berechnen. In den vorstehend untersuchten Fällen, in denen die Asymmetrie *absichtlich* vergrössert wurde, ergab sich gute Uebereinstimmung der Theorien und der Beobachtungen. In den meisten Fällen, die sich *von selbst* darbieten, wird die Asymmetrie kleiner sein, und es wird daher a fortiori auf Grund analoger theoretischer Ueberlegungen die Grösse der Asymmetrie sich hinreichend sicher vorausberechnen oder auch die an Nullpunktsbestimmungen aus Umkehrpunkten wegen der Asymmetrie anzubringende Correction angeben lassen.

Bei der Anwendung der Waage auf die Bestimmung der Gravitationconstante, wie sie z. B. von Krigar-Menzel und dem einen von uns ausgeführt worden ist<sup>1)</sup>, liegen die Verhältnisse ganz analog dem in III. und IV. behandelten Falle. Die Rechnung<sup>2)</sup> ergibt, dass die Asymmetrie der Schwingungen verschwindend klein war, wie von vornherein danach zu vermuten, dass der Abstand der Attractionscentren der gravitirenden Massen, dem  $R$  der Formeln (9) und (10) entsprechend, gross war (nämlich mehr als 1 m).

Den asymmetrischen ähnliche Schwingungen werden auch vorkommen bei der Wärmebewegung der Atome derjenigen festen Elemente, welche Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetz bilden, wie wenigstens nach der Erklärung dieser Aus-

1) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Anh. z. d. Abh. d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin 1898 bei Georg Reimer.

2) P. Schulze, l. c. p. 75–77. Bei Berücksichtigung der obigen Anm. 1 auf p. 357 gilt die gezogene Schlussfolgerung a fortiori.

nahmen<sup>1)</sup> anzunehmen ist. Die von den Nachbaratomen ausgeübten Kräfte sind dabei die Ursache, dass die durch die Entfernung des betrachteten Atomes aus seiner Gleichgewichtslage erweckten Kräfte nicht einfach als „elastische“ anzusehen sind.

Dieser Fall verdient noch eine besondere Berücksichtigung.

Marburg i. H. und Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.,  
im August 1901.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893; 67. p. 704. 1899  
Naturw. Rundsch. p. 15 April 1900.

(Eingegangen 25. März 1902.)



**8. Ueber die anomale Aenderung des longitudinalen Elasticitätsmoduls einiger Gläser mit der Temperatur und über den Einfluss gewisser Schwingungen auf den Elasticitätsmodul nach vorausgegangenen Erwärmungen;  
von Ernst Wandersleb.**

(Auszug aus der Jenaer Dissertation 1902.)

Im Laufe der Untersuchungen über den Elasticitätsmodul von Gläsern in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, deren Resultate Winkelmann früher<sup>1)</sup> veröffentlichte, beobachtete er bei zwei Antimon enthaltenden Gläsern ein anomales Verhalten, indem er eine Abnahme der relativen Durchbiegung der betreffenden Glasstäbe mit zunehmender Temperatur constatirte, die nicht durch die thermische Ausdehnung der Gläser zu erklären war, die vielmehr auf eine Zunahme des Zugmoduls mit wachsender Temperatur hinwies.<sup>2)</sup> Einer Anregung Winkelmann's folgend, machte Verfasser weitere experimentelle Untersuchungen über diese Erscheinung. Es mag gestattet sein, hier kurz über Methode, Material und Ergebnisse der Untersuchung zu referiren.

Wie bei Winkelmann, wurde der Zugmodul aus Biegeversuchen mit der König'schen Methode der Spiegelablesung bestimmt. Der benutzte Apparat war derselbe, den Winkelmann speciell für die Versuche bei hohen Temperaturen construiert hat.<sup>3)</sup> Insbesondere bewährte sich die von ihm für Benutzung in hohen Temperaturen angegebene und zuerst angewendete Modification der König'schen Methode der Spiegelablesung — die Spiegel durch total reflectirende Prismen ersetzt — auch hier wieder vorzüglich.

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 61. p. 105. 1897.

2) Bisher nicht veröffentlicht.

3) A. Winkelmann, l. c.

Die Winkelmann'sche Versuchsanordnung wurde nur in folgenden zwei Punkten geändert bez. ergänzt:

Die Be- und Entlastung der Stäbe wurde bei Winkelmann dadurch bewerkstelligt, dass ein Gehülfe den Hebel, der die Last auf den Stab übertrug, mit der Hand hob und senkte. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Be- und Entlastung nach dem Vorgange von Thomas<sup>1)</sup>, der den Winkelmann'schen Apparat zu entsprechenden Versuchen an Flusseisenstäben benutzte, pneumatisch vorgenommen. Diese Art der Belastungsauslösung hat vor jener den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und bietet eine grössere Gleichmässigkeit und Regulirbarkeit der Belastungsgeschwindigkeit, als die manuelle Bewegung des Hebels.

Die Fixirung des Momentes, in dem die volle Last auf den Glasstab übertragen war, als Zeitpunkt der Ablesung, geschah nicht nur mit dem Auge (momentaner Stillstand der Scalenverschiebung im Beobachtungsfernrohr), wie bei Winkelmann und Thomas, sondern wurde gleichzeitig durch das Gehör vollzogen, indem im gegebenen Augenblick ein geeignet geschaltetes Telephon aussetzte, das von einem kleinen Inductorium angeregt wurde.

Beide Anordnungen unterstützten die Bequemlichkeit und Präcision der Ablesungen besonders dann, wenn, wie es in hohen Temperaturen häufig geschah, an die zu bestimmende reguläre Anfangsdurchbiegung eine starke Zunahme der Durchbiegung während des constanten Zwanges sich anschloss.

Das Untersuchungsmaterial bildeten einige Gläser des *Jenaer Glaswerkes*, darunter sechs, welche Antimonsäure enthielten, und zwar lagen sie, entsprechend der benutzten Versuchsanordnung, vor in Form von parallelepipedischen Stäben von 130 mm Länge, 15 mm Breite und 3—4 mm Dicke.

Bei Zimmertemperatur wurden, soweit ältere Beobachtungen vorliegen, in Uebereinstimmung mit denselben, wesentliche Unterschiede gefunden zwischen einem *stabilen* elastischen Zustand, in dem sich die Glasstäbe vor Erwärmungen befanden, den wir als „Normalzustand“ bezeichnen wollen, und einem gewissen Eingriffen gegenüber *labilen* elastischen Zu-

1) P. Thomas, Inaug.-Diss., Jena 1899. Auszug daraus Ann. d. Phys. 1. p. 232. 1900.

stand, der sich im Anschluss an Erwärmungen ergab, den wir als „Accommodationszustand“ bezeichnen wollen:

a) Die im Normalzustande ermittelten Werte  $E_n$  sind um 0,7—2 Proc. kleiner als die im Accommodationszustande ermittelten Werte  $E_a$ , eine Erscheinung, die in ähnlichen Grenzen Winkelmann bei Gläsern und andere Beobachter bei Metallen gefunden haben.

b) Im Normalzustande war das Hooke'sche Gesetz streng erfüllt bis nahe an die Grenze der Bruchfestigkeit, im Accommodationszustande zeigte sich eine verzögerte Zunahme des Quotienten  $v = V/P$ , d. h. des Quotienten aus der Grösse der Durchbiegung und der durchbiegenden Kraft.

c) Im Normalzustande waren viele kurz aufeinanderfolgende Biegungsbeanspruchungen (Biegung nur nach einer Seite) ohne erheblichen Einfluss auf die Grösse der relativen Durchbiegung  $v$ , im Accommodationszustande hatten sie meist eine erhebliche Verringerung derselben, d. h. eine weitere Entfernung vom Normalzustande zur Folge.

d) Der Accommodationszustand war, auch wenn er nach häufigen Erwärmungen und Abkühlungen unverändert auftrat, gegen gewisse mechanische Eingriffe äusserst labil und konnte in kurzer Zeit, einigen Minuten bis einigen Stunden, in den Normalzustand dadurch übergeführt werden, dass Schwingungen von Stimmgabeln mittlerer Tonhöhe in bestimmter Anordnung auf den betreffenden Glasstab wirkten. Die diesbezüglichen Versuche wurden auf Anregung des Hrn. Prof. Straubel hin begonnen. Umfangreiche Beobachtungsreihen, durch die festgestellt werden sollte, welcher Eingriff speciell den oft plötzlichen, oft allmählicheren, aber stets deutlichen Uebergang aus dem Accommodationszustande in den Normalzustand herbeiführte, ergaben kein einheitliches Resultat. Nur soviel lässt sich sagen, dass, wenn überhaupt, so doch nicht ausschliesslich die regulären Schwingungen der benutzten Stimmgabeln, auf die Glasstäbe übertragen, den besprochenen Umschlag veranlassen; denn dieser blieb sehr oft aus, nachdem jene Schwingungen intensiv im Stabe aufgetreten waren.

Eine selbst auf 400° erhitzte Stimmgabel aus Stahl zeigte nach der Erhitzung dieselbe Schwingungszahl wie vor der Erhitzung, also keine Zunahme von  $E_{15}$ .

Die Normalwerte  $E_n$  bei Zimmertemperatur liegen bei den untersuchten elf Gläsern in den Grenzen, die Winkelmann gefunden hat, nämlich zwischen 5000 und 8000 kg/mm<sup>2</sup>.

Die Aenderung von  $E$  mit der Temperatur wurde nur bei *sechs Antimon enthaltenden Gläsern* untersucht. Von diesen hatte Winkelmann bereits *zwei Borosilikatgläser* mit 3,5 Proc. und 20 Proc.  $Sb_2O_3$  untersucht und gefunden, dass dieselben eine *Zunahme von  $E$  mit wachsender Temperatur* zeigen.<sup>1)</sup> Dasselbe Resultat ergaben unsere Versuche, ferner zeigten zwei weitere Borosilikatgläser mit 3,5 Proc. und 21 Proc.  $Sb_2O_3$  das gleiche anomale Verhalten; *zwei andere borsäurefreie Gläser mit 10 Proc. und 15 Proc.  $Sb_2O_3$  verhielten sich dagegen normal*, d. h. sie wiesen eine Abnahme von  $E$  mit wachsender Temperatur auf.

Zur Erklärung dieser Verschiedenheit in der Wirkung des Antimons in den sechs Gläsern könnte man zunächst annehmen, dass die chemische Verschiedenheit zwischen dem rein silikatischen und dem borsäurehaltigen Lösungsmittel des Antimons das normale bez. anomale Verhalten der betreffenden Gläser bedingte. Dass bei Gläsern der Eintritt desselben Metalloxydes je nach der Art des Lösungsmittels entgegengesetzte Aenderungen gewisser physikalischer Constanten herbeiführen kann, ist schon beobachtet. Wie mir Hr. Dr. Zschimmer vom Glaswerk Schott u. Gen. in Jena mitteilt, steigt z. B. die optische Constante

$$\nu = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}$$

bei Lithiumboraten mit zunehmendem  $Li_2O$ -Gehalt, bei Lithiumsilikaten nimmt sie dagegen mit zunehmendem  $Li_2O$ -Gehalt ab.<sup>1)</sup>

Eine andere Möglichkeit wäre folgende Annahme: Zwischen Silikaten und Borsilikaten bestehe kein so wesentlicher Unterschied, dass das Antimonoxyd in dem einen die entgegengesetzte Wirkung auf die Aenderung des Elasticitätsmoduls haben könne wie im anderen Lösungsmittel. Es sei dieselbe vielmehr nicht eine monotone Function des Antimongehaltes, sondern eine Function mit einem Maximum und einem Minimum. Auch hierfür finden sich in dem Verhalten mancher Gläser bezüglich der Abhängigkeit der Lichtbrechung und

1) Bisher nicht veröffentlicht.

Dispersion von dem Procentgehalt an Oxyden Analogien, die mir ebenfalls Hr. Dr. Zschimmer mittheilte.

Welche von den beiden hier angeführten Erklärungen das Richtige trifft, muss durch entsprechende Versuchsreihen mit neuen Glasschmelzen entschieden werden. Es sei noch an die bekannte Erscheinung erinnert, dass beim *Nickelstahl* der Ausdehnungscoefficient abnimmt, wenn man den Ni-Gehalt bis zu einem gewissen Punkte steigert, dass er aber bei weiterer Steigerung des Ni-Gehaltes wieder zunimmt.

Die Ergebnisse der Versuche mit den Antimongläsern — es wurden dabei Temperaturen bis zu 350° bez. 450° erreicht, die schon nahe bei den Erweichungspunkten der betreffenden Gläser liegen — werden mit genügender Annäherung dargestellt durch die Formeln:

1. für die anomale Aenderung bei den ersten vier Gläsern:

$$E_t = E_{15} \cdot \frac{1}{1 - \alpha(t - 15) + \beta(t - 15)^2};$$

2. für die normale Aenderung bei den letzten Gläsern:

$$E_t = E_{15} \{1 - \alpha(t - 15)^\beta\}.$$

Die  $\alpha$  und  $\beta$  sind positive Constanten, die Grössen  $E_{15}$  die Werte von  $E$  im Accommodationszustande nach Erwärmungen.

Die Maxima aller vier anomal verlaufenden Curven  $E(t)$  liegen bei 200° und sind rund 2 Proc. *grösser* als die entsprechenden Werte  $E_{15}$ .

Bei den normal verlaufenden Curven ist  $E_{200}$  um 2,1 Proc. bez. 2,2 Proc. *kleiner* als  $E_{15}$ ; mit weiter wachsender Temperatur wächst auch diese Differenz, sodass  $E_{350}$  um 5,65 Proc. bez. 5,96 Proc. kleiner ist als der entsprechende Wert  $E_{15}$ .

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Geh. Hofrat Prof. Winkelmann und Hrn. Prof. Straubel für ihre freundlichen Anregungen zu und während der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Jena, März 1902.

1) Diese Formel schon von Winkelmann benutzt. Vgl. Wied. Ann. 61. p. 105. 1897.

(Eingegangen 21. März 1902.)

**9. Ueber die Polarisationscapacität  
des Palladiums;  
von Max Wien.**

Ausser dem Maximalwert ist noch der sogenannte Initialwert der galvanischen Polarisation von besonderem Interesse: Für geringe durch eine Flüssigkeitszelle gegangene Elektrizitätsmengen ist die entstehende elektromotorische Kraft proportional dieser Elektrizitätsmenge: die Zelle verhält sich daher einem variablen Strome gegenüber annähernd wie ein Condensator.<sup>1)</sup>

Versuche mit Wechselstrom haben ergeben, dass die einfache Annahme einer Capacität zur Erklärung der Erscheinung nicht ausreicht<sup>2)</sup>: es tritt ausserdem noch eine scheinbare Vermehrung des Widerstandes der Zelle auf. Man kann dieselbe durch eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes erklären: je kleiner die Polarisationscapacität und je grösser die Phasendifferenz ist, um so höher ist die Vermehrung des Widerstandes.

Es lassen sich drei Gruppen von Flüssigkeitszellen unterscheiden. Typisch für die erste Gruppe sind Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure: sie zeigen kleine Polarisationscapacität und kleine Phasendifferenz. Beide sind nur wenig abhängig von der Frequenz des Wechselstromes. Die zweite Gruppe bilden die sogenannten unpolarisirbaren Elektroden erster und zweiter Art: Ihre Polarisationscapacität ist gross und nimmt mit der Frequenz ab, die Phasendifferenz ist annähernd gleich  $\pi/4$ . Aehnlich wie die vorige verhält sich nach den bisherigen Versuchen die dritte Elektrodengruppe: platinirte oder durch einen gleichzeitig hindurchgeschickten constanten Strom polarisirte Platinelektroden, sie zeigen hohe Phasendifferenz und grosse von der Schwingungszahl abhängige Polarisationscapacität.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 443. 1872.

2) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896; E. Orlich, Inaug.-Diss., Berlin 1896.

E. Warburg<sup>1)</sup> hat zunächst für die unpolarisierbaren Elektroden eine Theorie aufgestellt, die auf der Konzentrationsänderung der Lösung an den Elektroden und der Diffusion begründet ist und für gewisse Fälle sogar zur zahlenmässigen Auswertung der Polarisationscapacität führt.<sup>2)</sup>

In letzter Zeit<sup>3)</sup> hat Warburg seine Theorie auch auf die Gruppen 1 und 3 ausgedehnt, indem er die Phasendifferenz durch Absorption der gasförmigen Zersetzungsproducte durch die Elektroden und den umgebenden Elektrolyten und Diffusion erklärt. Seine Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

Ist  $C$  die Polarisationscapacität,  $\psi$  die Phasendifferenz,  $n$  die Schwingungszahl des Wechselstroms in  $2\pi$  Secunde,  $k_1$  eine von der Diffusion und Absorption von Metall und Flüssigkeit abhängige Constante,  $e$  die elektromotorische Kraft der Polarisation,  $\gamma$  die Raumdichte,  $\Gamma$  die Oberflächendichte des Wasserstoffs,  $\mu = \partial \Gamma / \partial \gamma$ ,  $A$  das elektrochemische Aequivalent des Silbers,  $\mathfrak{A}$  das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, so ist

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1}{1 + \mu \sqrt{2n/k_1}}, \quad C = \frac{107,9}{A \cdot \mathfrak{A}} \cdot \frac{\sqrt{k_1/2n}}{(\partial e / \partial \gamma)_{\gamma=\gamma_0} \sin \psi}.$$

Es werden zwei Grenzfälle unterschieden:

1. Ist  $\mu \sqrt{2n/k_1}$  unendlich gross gegen 1, so ist

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1}{\mu \sqrt{2n/k_1}}$$

unendlich klein und gleich  $\sin \psi$ ,

$$C = \frac{\mu \cdot 107,9}{(\partial e / \partial \gamma)_{\gamma=\gamma_0} A \mathfrak{A}} \quad ^4)$$

1) E. Warburg, Wied. Ann. **67**. p. 493. 1899.

2) E. Neumann, Wied. Ann. **67**. p. 499. 1899.

3) E. Warburg, Ann. d. Phys. **6**. p. 125. 1901.

4) Im Text fehlt versehentlich  $\mu$ . Setzt man

$$(\partial e / \partial \gamma)_{\gamma=\gamma_0} = \partial e / \partial \Gamma \cdot \partial \Gamma / \partial \gamma = \partial e / \partial \Gamma \cdot \mu,$$

so ist

$$C = \frac{107,9}{\mathfrak{A} \cdot A} \cdot \frac{1}{\partial e / \partial \Gamma},$$

und man könnte aus den Versuchen die Constante  $(\partial e / \partial \Gamma)_{\Gamma=\Gamma_0}$ , also die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Oberflächendichte berechnen. Viel würde jedoch nicht damit gewonnen sein, da man über  $\Gamma$  und seine Abhängigkeit von  $\gamma$  wenig weiss.

unabhängig von der Schwingungszahl. Es entspricht dieser Grenzfall unserer Gruppe 1.

2. Ist  $\mu \sqrt{2\pi/k_1}$  unendlich klein gegen 1, so wird

$$\operatorname{tg} \psi = 1, \quad \psi = \pi/4, \quad \sin \psi = 1/\sqrt{2},$$

$$C_1 = \sqrt{k_1/n} \frac{107,9}{(\partial \epsilon / \partial r)_{r=r_0} A \cdot \mathfrak{A}}.$$

Hiernach ist in diesem Grenzfall die Phasendifferenz constant gleich  $\pi/4$ , und die Capacität proportional der Wurzel aus der Schwingungsdauer: eine schnellere Abnahme der Capacität ist nach dieser Theorie mithin nicht möglich, eine Phasendifferenz von über  $45^\circ$  nur, wenn  $\mu$  negativ ist, also in besonderen Ausnahmefällen.

Offenbar stellt diese Theorie die Grunderscheinungen, wie die bisherigen Versuche sie ergeben, im ganzen richtig dar. Dennoch sind im einzelnen Differenzen vorhanden, z. B. soll die Phasendifferenz im Grenzfall 1 proportional  $1/\sqrt{n}$  sein, während dieselbe nach meinen Versuchen annähernd unabhängig von der Schwingungszahl ist. Es erschien deshalb wünschenswert, eine neue genauere Prüfung der Theorie vorzunehmen. Dabei wurde der Bereich der Schwingungszahlen möglichst gross genommen, und als Elektrodenmetall *Palladium* gewählt. Falls die Erscheinung der Polarisaton bei Wechselstrom wesentlich von der Absorption abhängt, so macht die grosse Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff ein besonderes Verhalten dieses Metalles wahrscheinlich.

Die *Methode* entsprach genau der früher benutzten: die Polarisationscapacität wurde durch Selbstinduction compensirt, und die Widerstandsvermehrung in der Wheatstone'schen Brücke gemessen. Der Wechselstrom besass die Frequenzen 64, 256 und 1024, als Unterbrecher diente für die Frequenz 64 eine Stimmgabel, für 256 ein Saitenunterbrecher mit Quecksilbercontact, für 1024 ein Saitenunterbrecher mit Platincontact. Als Messinstrumente gebrauchte ich für die Schwingungszahl 64 ein optisches Telephon, für die Schwingungszahlen 256 und 1024 Vibrationsgalvanometer in der kürzlich angegebenen Form.<sup>1)</sup>

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 4. p. 429. 1901.



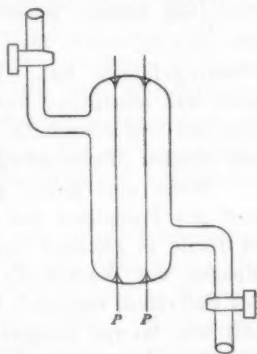
Als Elektroden dienten, wo nicht anders angegeben, in Glasröhren eingeschmolzene Palladiumdrähte von 0,029 cm Dicke und bis zu 5 cm Länge. Ihr Abstand betrug ca. 1 cm.

Bei dieser geringen Elektrodenfläche musste der Strom, um die Stromdichte innerhalb der Grenzen der Initialcapacität zu halten, sehr geschwächt werden. Bei blanken Palladiumelektroden mussten deshalb bei einem Widerstand der primären Spule des Inductoriums von 0,3 Ohm und einem Accumulator als Stromquelle bis zu 300 Ohm Ballastwiderstand in den primären Kreis eingeschaltet werden. Die Empfindlichkeit der Messinstrumente erlaubte trotzdem genügend genaue Messungen.

Als Elektrolyt diente Schwefelsäure bester Leitfähigkeit. Versuche mit anderen Lösungen ergaben nichts wesentlich Neues.

In der Flamme des Bunsenbrenners ausgeglühte Palladiumelektroden gaben unsichere mit der Dauer des Ausglühens

steigende Werte der Polarisationscapacität. Ich komme hierauf zurück. Die Drähte wurden daher elektrisch ausgeglüht und zwar wurden sie, um sie an der Luftpumpe von Gasen befreien zu können, in ein Glasgefäß von der in der Figur angegebenen Form eingeschmolzen. Zunächst wurde das Gefäß, wie es vom Glasbläser kam, ausgespült und mit Schwefelsäure beschickt; nach 24 Stunden ergaben sich die folgenden Werte.  $N$  bedeutet die Frequenz,  $L$  die compensirende Selbstinduction,  $\Delta w$  die Widerstandsvermehrung in Ohm,  $C$  die Polarisationscapacität in Mikrofarad,  $\psi$  die Phasendifferenz. Der zur Bestimmung von  $\Delta w$  notwendige wahre Widerstand der Flüssigkeitszelle wurde später nach Ueberziehen der Elektroden mit Palladiumschwarz mittels des Hörtelephons zu 0,45 Ohm festgestellt.



PP Palladiumdrähte.

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
256	$1,04 \cdot 10^3$	12,15	2,73	16,5	$4^\circ 10'$
1024	$7,2 \cdot 10^6$	2,85	0,64	14,9	3 30

Das Gefäss wurde luftleer gemacht und die Palladiumdrähte 10 Minuten bis zu heller Rotglut erhitzt. Gleich nach Füllen des Gefässes mit Schwefelsäure ergab sich:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
256	$5,1 \cdot 10^7$	5,00	1,13	33,6	$3^\circ 30'$
1024	$3,47 \cdot 10^6$	1,25	0,28	30,9	$3 \quad 10$

Nach 15 Stunden:

256	$1,8 \cdot 10^8$	11,6	2,6	13,2	$3^\circ 10'$
1024	$8,85 \cdot 10^6$	2,68	0,60	12,2	$2 \quad 50$

6 Stunden an der Luftpumpe geglüht, gleich nach Füllung:

256	$1,6 \cdot 10^8$	24,6	5,5	10,7	$5^\circ 30'$
1024	$1,07 \cdot 10^7$	5,39	1,2	10,1	$4 \quad 30$

Nach 2 Stunden:

256	$1,8 \cdot 10^8$	21,75	4,9	9,5	$4^\circ 20'$
-----	------------------	-------	-----	-----	---------------

Offenbar kann man hier durch Entfernen der Gase zu denselben kleinen Werten der Polarisationscapacität gelangen, die Schönherr<sup>1)</sup> für in der gleichen Weise behandeltes Platin gefunden hat. Die Werte der Phasendifferenz sind klein und annähernd unabhängig von der Frequenz: *überhaupt zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen blanken Palladium- und blanken Platinelektroden.*

Wenn eine gleich grosse Berührungsfläche von Wasserstoff mit Palladium und mit dem Elektrolyten vorhanden ist, so dürfte in gleichen Zeiten das Palladium sehr viel grössere Mengen des Wassertoffs absorbiren wie die Flüssigkeit. Da das Palladium nun nach den obigen Versuchen sich ebenso verhält wie das viel weniger Wassertoff absorbirende Platin, beide Metalle sehr geringe Phasendifferenzen zeigen, während nach früheren Versuchen<sup>2)</sup> Silber und Nickel viel grössere aufweisen, so scheint mir die Absorption bei blanken Palladium- und Platinelektroden überhaupt keine wesentliche Rolle zu spielen, sondern es muss der der Widerstandsvermehrung entsprechende Energieverlust, auf andere Weise erklärt werden. Dafür spricht auch der Umstand, dass die Theorie für kleine Phasendifferenzen durch Absorption eine Proportionalität mit der Wurzel aus

1) P. Schönherr, Ann. d. Phys. 6. p. 116. 1901.

2) M. Wien, l. c.

der Schwingungsdauer verlangt, während die früheren und auch die vorliegenden Versuche nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Frequenz erkennen lassen.

Welches der wahre Grund des Energieverlustes ist, dafür geben auch die vorliegenden Versuche keinen sicheren Anhalt. Ich möchte nur nochmals darauf hinweisen, dass *schlecht leitende Oberflächenschichten* zu ähnlichen Erscheinungen Veranlassung geben können. Das Vorhandensein solcher Schichten ist bei Blei durch Scott<sup>1)</sup> nachgewiesen, bei Zink und Kupfer durch meine früheren Versuche wenigstens wahrscheinlich gemacht. Ferner können auch Energieverluste *thermischer Natur* vorliegen: die Ausscheidung der Gase und die Rückbildung von Wasser sind mit Wärmevorgängen verbunden, die nicht notwendig genau reversibel sein müssen. Auch *Localströme* zwischen den äussersten und mehr zurückliegenden Schichten der Oberfläche können einen Energieverlust durch Joule'sche Wärme bewirken, abgesehen von der durch sie hervorgerufenen Depolarisation. Schliesslich kommt auch noch die Widerstandsvermehrung durch die *periodischen Konzentrationsänderungen* an den Elektroden in Betracht, die Warburg, wie schon erwähnt, zur Erklärung der Polarisation „unpolarisirbarer“ Elektroden in erfolgreicher Weise benutzt hat.

Die Befreiung der Elektroden von den anhaftenden Gasen vermindert die Polarisationscapacität: es war wahrscheinlich, dass die Bereicherung der Elektroden an Gas speciell an Wasserstoff die Polarisationscapacitäten erhöhen würde. Da ich nicht durch Hinzufügung einer constanten elektrischen Spannung besondere Verhältnisse schaffen wollte, so wurde nicht wie bei Scott und Schönherr gleichzeitig ein constanter Strom durch die Zelle geschickt, sondern es wurde die Elektrodenoberfläche vorher mit Wasserstoff „gesättigt“, indem man sie als negative Elektrode bei elektrolytischer Wasserzersetzung benutzte und die Zersetzung einige Minuten hindurch fort dauern liess. Die dadurch bewirkte Veränderung war sehr constant, konnte durch Waschen oder Auskochen nicht entfernt werden, und

1) A. M. Scott, Wied. Ann. 67. p. 388. 1899.

ging erst allmählich im Laufe mehrerer Tage langsam zurück, vermutlich, weil der Wasserstoff allmählich in die inneren Teile des Metalles hineindiffundirte.<sup>1)</sup> Zu den Versuchen wurden in Glasröhren eingeschmolzene Drähte verwandt. Sie wurden an der Luft elektrisch ausgeglüht und dann ausgekocht; dadurch konnte ein recht constanter Zustand der Oberfläche erreicht werden.

5 cm lange Palladiumelektroden, nach Glühen und Auskochen sogleich untersucht:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
256	$7,5 \cdot 10^7$	10,8	2,3	22,9	$4^\circ 50'$

Nochmals ausgeglüht und ausgekocht:

256	$7,8 \cdot 10^7$	11,7	2,6	21,9	$5^\circ 20'$
-----	------------------	------	-----	------	---------------

Mit H gesättigt:

256	$1,95 \cdot 10^7$	5,6	1,26	86,8	$10^\circ 10'$
-----	-------------------	-----	------	------	----------------

Ausgekocht:

256	$1,90 \cdot 10^7$	3,4	0,76	89,8	$6^\circ 20'$
-----	-------------------	-----	------	------	---------------

Die Sättigung mit H steigert also die Polarisationscapacität auf etwa den vierfachen Wert. Gleichzeitig steigt die Phasendifferenz. Nachträgliches Auskochen vermindert auffallender Weise regelmässig  $\Delta w$  und  $\psi$ , ohne dass dadurch die Polarisationscapacität merklich beeinflusst würde. Der Einfluss der Schwingungszahl ist sowohl auf  $C$  wie  $\psi$  sehr gering. Ich komme weiter unten zu anderen Versuchen, aus denen dies klar hervortreten wird.

Platin zeigte dieselben Erscheinungen bei Sättigung mit H: sowohl eine Vermehrung der Capacität und der Phase, als eine Verminderung der letzteren durch Auskochen. Jedoch ist alles viel geringer ausgebildet, und die ganze durch die Sättigung mit H bewirkte Aenderung verschwindet in wenigen Stunden vollständig.<sup>2)</sup>

Wie oben erwähnt, bewirkt das Ausglühen der Palladiumelektroden im Bunsenbrenner eine starke Erhöhung der Polarisationscapacität. Der Grund hiervon ist in einer Vermehrung der Oberfläche unter Einwirkung des Wasserstoffs der Gas-

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. 1. p. 823.

2) Vgl. auch P. Schönherr, l. c.

flamme zu suchen. Die Oberfläche des Palladiums war, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, porös geworden, bei wiederholtem Ausglühen wurden die Poren immer zahlreicher und tiefer; schliesslich ergab sich ein Maximalwert der Polarisationscapacität von ca. 500 Mikrof. pro  $\text{cm}^2$ , der aber schnell abnahm. Da dieser Zustand in gewisser Hinsicht einen Uebergang bildet zu den am Schluss zu behandelnden mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden, so seien hier einige Versuche mitgeteilt.

Palladium im porösen Zustand. Elektrodenfläche  $0,45 \text{ cm}^2$ .

Gleich nach Einsetzen gemessen:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
1024	$2,4 \cdot 10^5$	0,07	0,016	447	$2^\circ 40'$
256	$4,0 \cdot 10^6$	0,28	0,063	429	$2^\circ 30'$
64	$6,9 \cdot 10^7$	1,94	0,44	398	$4^\circ 0'$
256	$4,3 \cdot 10^6$	0,38	0,089	399	$3^\circ 10'$
1024	$3,35 \cdot 10^5$	0,17	0,038	313	$4^\circ 30'$

In dieser Versuchsreihe macht sich noch eine schnelle Aenderung mit der Zeit bemerkbar. Nach Verlauf von einigen Stunden waren die Werte jedoch schon sehr constant geworden.

Nach 5 Stunden:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
1024	$5,5 \cdot 10^5$	0,15	0,033	195	$2^\circ 30'$
256	$8,1 \cdot 10^6$	0,62	0,14	212	$2^\circ 40'$
64	$1,26 \cdot 10^8$	2,79	0,63	218	$3^\circ 0'$
256	$8,2 \cdot 10^6$	0,65	0,15	209	$2^\circ 50'$
1024	$5,6 \cdot 10^5$	0,17	0,037	192	$2^\circ 50'$

Offenbar zeigt sich kein Unterschied in der Grösse der Phasendifferenz und in der Abhängigkeit der Polarisationscapacität und der Phasendifferenz von der Schwingungszahl gegenüber den Versuchen mit blanken Elektroden.  $C/\text{cm}^2$  ist etwa zehnmal so gross, weil die Oberfläche durch die Porenbildung vergrössert ist.

Die Wirkung der Sättigung der Elektroden mit H ist ebenfalls entsprechend der bei blanken Elektroden beobachteten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Elektrodenfläche  $0,225 \text{ cm}^2$ .  $\frac{1}{4}$  Stunde nach Ausglühen:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
256	$1,25 \cdot 10^7$	1,40	0,16	274	$4^\circ 0'$

Mit H gesättigt:					
$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
1024	$1,60 \cdot 10^5$	0,18	0,020	1330	$9^\circ 50'$
256	$2,25 \cdot 10^6$	0,57	0,064	1520	$8^\circ 50'$
64	$3,4 \cdot 10^7$	2,85	0,32	1580	$11^\circ 40'$
Elektrisch ausgeglüht nach $\frac{1}{4}$ Stunde:					
256	$1,2 \cdot 10^7$	1,34	0,15	286	$4^\circ 0'$

Die Verminderung der Polarisationscapacitäten zwischen  $N = 64$  und  $N = 1024$ , also bei der 16fachen Schwingungszahl beträgt hier bei mit H gesättigte Elektroden ca. 15 Proc., ist also gering und nicht viel grösser als bei der ungesättigten Elektrode, wo sie ca. 12 Proc. betrug.

Mithin verhalten sich die mit H gesättigten porösen Palladiumelektroden trotz des sehr hohen Wertes ihrer Polarisationscapacität nicht wesentlich anders wie blanke Platinelektroden und gehören durchaus in die erste Elektrodengruppe (p. 372).

#### Platinirte Platinelektroden.

Ehe ich zu den mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden übergehe, möchte ich, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, erst einige unter denselben Umständen gemachte Versuche mit *platinirten Platinelektroden* vorausschicken. Ich bemerke dazu, dass das Platiniren gemäss den neueren Vorschriften von F. Kohlrausch sehr lange fortgesetzt wurde, bis eine Schicht von merklicher Dicke sich ausgebildet hatte; ausserdem wurden die Versuche unmittelbar bez. wenige Stunden nach dem Platiniren gemacht, nicht wie in meiner früheren Arbeit einige Tage oder gar Wochen darnach. Infolge dessen erhielt ich noch viel höhere Werte für die Polarisationscapacität, wie die dort angegebenen.

Als Elektroden wurden Platindrähte von 2 cm Länge und 0,0464 cm Dicke benutzt, sie wurden zunächst in Platinchloridlösung mit Zusatz von etwas Salzsäure platinirt. Der zur Bestimmung von  $\Delta w$  notwendige wahre Widerstand wurde mit dem Hörtelefon bestimmt.<sup>1)</sup>

1) Die Messung geschah in der gewöhnlichen Weise mit einem kleinen Inductorium von Hartmann und Braun als Stromquelle, nur wurde zur Verbesserung des Minimums in den secundären Kreis eine kleine Capacität von ca.  $\frac{1}{1000}$  Mikrof. eingeschaltet. Diese lässt nur die ganz schnellen Stromschwankungen hindurch, während die das Minimum

Mit Zusatz von Salzsäure platinirte Platinelektroden.  $w = 0,744$ .  
 $0,292 \text{ cm}^2$  Fläche.

Unmittelbar nach Einsetzen:

$N$	$L$	$w'$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
64	$5,8 \cdot 10^4$	0,772	0,028	0,0041	468 000	$50^\circ 10'$

Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
64	$9,5 \cdot 10^5$	0,210	0,031	39 100	$28^\circ 40'$
256	$1,0 \cdot 10^5$	0,067	0,0098	24 300	$22^\circ 40'$

Nach Auswaschen und Auskochen:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
64	$1,07 \cdot 10^5$	0,245	0,036	34 500	$29^\circ 30'$
256	$1,1 \cdot 10^5$	0,087	0,013	21 600	$26^\circ 20'$

Nach 4 Stunden:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
64	$1,7 \cdot 10^5$	0,40	0,058	21 500	$30^\circ 20'$

Sättigung mit H bringt die Polarisationscapacität für kurze Zeit annähernd wieder auf dieselbe Höhe zurück:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
64	$1,0 \cdot 10^5$	0,023	0,0034	366 000	$30^\circ 30'$

F. Kohlrausch<sup>1)</sup> giebt an, dass durch Zusatz von *Blei-acetat* zur Platinchloridlösung die Wirkung des Platinirens sehr verbessert würde und nur ca.  $\frac{1}{5}$  der in gewöhnlicher Art platinirten Elektrodenfläche zur Erzielung eines guten Minimums notwendig sei. Die folgenden Versuchsreihen beziehen sich auf in dieser Art platinirte Elektroden.

Die unmittelbar nach Ansetzen der Zelle hohen Werte der Polarisationscapacität sanken schnell. Eine nach 1 Stunde ausgeführte Versuchsreihe ergab:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
1024	ca. 5 000	0,005	0,00075	32 300	$9^\circ 0'$
256	89 000	0,027	0,0040	29 200	$10^\circ 40'$
64	$1,24 \cdot 10^5$	0,071	0,0106	33 500	$8^\circ 10'$

Nach 12 Stunden:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
256	$1,8 \cdot 10^5$	0,070	0,0102	14 300	$13^\circ 30'$
64	$3,6 \cdot 10^5$	0,222	0,0321	15 500	$12^\circ 10'$

Die Sättigung mit H bringt auch hier die Polarisationscapacität wieder annähernd auf ihren Anfangswert zurück, jedoch sinkt der Wert sehr schnell.

verschlechternden tiefen Töne fortfallen. Die Einstellung war in allen folgenden Versuchsreihen auf mindestens 1—2 Teilstriichen der Brückenwalze also auf etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. genau.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 60. p. 315. 1897.

Bei anderen Versuchen erhielt ich noch etwas niedrigere Phasen; es scheint dies von den Nebenumständen beim Platinieren, z. B. von der Stromdichte, vom Gehalt an Bleiacetat etc., abzuhängen. So ergaben sich bei einem Versuch:

$\frac{1}{2}$ Stunde nach Ansetzen der Zelle:					
$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
64	$5,8 \cdot 10^5$	0,02	0,0029	72 800	$5^\circ 0'$
Nach 8 Stunden:					
64	$1,2 \cdot 10^3$	0,109	0,0159	23 300	$8^\circ 30'$

Aus den Versuchsreihen ergibt sich, dass durch den Zusatz von Bleiacetat  $\Delta w$  und damit  $\psi$  vermindert wird, während die Polarisationscapacität annähernd denselben Wert beibehält. Die in dieser Weise platinirten Elektroden verhalten sich demnach wie blanke Platinelektroden mit vergrößerter Oberfläche.

Da, wie ich früher nachgewiesen habe, die Güte des Minimums im Hörtelephon wesentlich von der Grösse von  $\Delta w$  abhängt, so ist die von F. Kohlrausch gefundene Verbesserung des Minimums durch den Zusatz von Bleiacetat beim Platinieren durch die beobachtete Abnahme von  $\Delta w$  bewirkt.

#### Mit Palladiumschwarz überzogene Palladiumelektroden.

Das Schwärzen der Elektroden geschah zunächst in einer mit *Bleiacetat* versetzten Chlorpalladiumlösung. Bei stufenweiser Vermehrung des Niederschlages durch Stromschluss von  $30''$ ,  $60''$  etc. erhielt ich folgende Resultate. Elektrodenfläche =  $0,18 \text{ cm}^2$ .

$30''$ Stromschluss:					
$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w/\text{cm}^2$	$C/\text{cm}^2$	$\psi$
1024	$2,9 \cdot 10^4$	0,105	0,0094	80 70	$29^\circ 20'$
256	$3,2 \cdot 10^5$	0,199	0,0179	12 600	$21^\circ 10'$
64	$4,2 \cdot 10^6$	0,52	0,468	15 700	$17^\circ 10'$
Nach weiteren $60''$ Stromschluss:					
256	$1,18 \cdot 10^5$	0,083	0,0075	33 400	$23^\circ 40'$
64	$1,4 \cdot 10^6$	0,193	0,0174	46 400	$19^\circ 0'$
Nach weiteren 2 Minuten Stromschluss:					
256	$6,4 \cdot 10^4$	0,057	0,0051	58 700	$29^\circ 0'$
64	$6,2 \cdot 10^5$	0,160	0,0144	93 400	$32^\circ 40'$
Nach weiteren 5 Minuten Stromschluss:					
256	$4,7 \cdot 10^4$	0,040	0,0036	71 600	$38^\circ 30'$
64	$3,8 \cdot 10^5$	0,121	0,0109	142 000	$38^\circ 20'$



Bei anderen Versuchen erhielt ich etwas niedrigere Phasendifferenzen:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
1024	$3,0 \cdot 10^5$	0,009	0,0008	81 200	$25^\circ 0'$
256	$3,0 \cdot 10^4$	0,024	0,0022	128 000	26 20
64	$3,8 \cdot 10^5$	0,040	0,0036	175 000	14 50
und					
256	$3,3 \cdot 10^4$	0,02	0,0018	122 000	20 40
64	$3,2 \cdot 10^5$	0,06	0,0056	195 000	25 0

Hier macht sich zum ersten Male ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten von Palladium und Platin geltend: die Polarisationscapacität sowohl als auch besonders die Phasendifferenz sind wesentlich höher als bei den unter Mitwirkung von Bleiacetat platinirten Platinelektroden. Die Abhängigkeit von  $C$  von der Frequenz steigt mit  $\psi$ ; für die höchste beobachtete Phasendifferenz von beinahe  $\pi/4$  ergibt sich  $C$  annähernd proportional  $1/\sqrt{N}$ , also wie bei unpolarisierbaren Zellen. Eigentümlich ist, dass bei unvollkommen geschwärzten Elektroden (30" Stromschluss) die Phasendifferenz für schnelle Schwingungen höher ist wie für langsame, wie wenn der Ueberzug bei tiefen Schwingungen nicht genügend dick wäre, um seine volle Wirkung ausüben zu können.

Sehr viel charakteristischer ist die Wirkung des Palladiumschwarzes, wenn es *ohne Bleiacetat* aus einer mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von Chlorpalladium niedergeschlagen ist.

Gleich nach dem Einsetzen erhielt ich ohne Einschaltung einer Selbstinduction — abgesehen von den Zuleitungen — für alle Schwingungszahlen den Ausschlag Null, sodass ich zunächst glaubte, ich hätte aus Versehen die Zelle kurz geschlossen. Jedoch ergaben sich merkliche Widerstandsdifferenzen gegenüber den sehr scharfen Einstellungen mit dem Hörtelefon:

$N$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$
1024	0,015	0,0013
256	0,019	0,0017
64	0,019	0,0017

Um die Grössenordnung der restirenden Polarisationscapacität zu bestimmen, wurden die Elektroden auf ca. 3 mm

Länge verkürzt, sodass sie nur  $0,027 \text{ cm}^2$  Fläche besaßen. Das Minimum im Hörtelefon war auch hier noch völlig genügend scharf. Ich erhielt folgende Resultate:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
64	23 000	0,06	0,00081	$3,0 \cdot 10^5$	$81^\circ 20'$
256	25 000	0,06	0,00081	$6,4 \cdot 10^5$	$56 \quad 10$
64	32 000	0,08	0,00108	$2,3 \cdot 10^6$	$80 \quad 50'$

Die Polarisationscapacität ist noch im schnellen Sinken begriffen. Nimmt man das Mittel aus dem Anfangs- und Schlusswert von  $C$  für  $N = 64$ , so ergibt sich  $C = 2,65 \cdot 10^6$ , also ziemlich genau das 4 fache der für  $N = 256$  gefundenen Capacität  $6,4 \cdot 10^5$ . Um die Erscheinung genauer hervortreten zu lassen und auch um ihren Verlauf mit der Zeit zu verfolgen, sei eine grössere, sich über mehrere Tage erstreckende Versuchsreihe hier mitgeteilt. Die Elektroden waren in verdünnter Lösung von Chlorpalladium bei verhältnismässig starkem Salzsäurezusatz mit Palladiumschwarz überzogen, sodass sie gut mit H gesättigt waren. Elektrodenfläche  $0,18 \text{ cm}^2$ .

1 Stunde nach Ansetzen der Zelle:

$N$	$L$	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
1024	$4,0 \cdot 10^3$	0,038	0,0034	37 500	$56^\circ 0'$
256	$9,0 \cdot 10^3$	0,063	0,0057	108 000	$77 \quad 0$
64	$1,6 \cdot 10^4$	0,063	0,0057	437 000	$84 \quad 0$

Nach weiteren 6 Stunden:

1024	$1,5 \cdot 10^4$	0,084	0,0076	13 500	$41 \quad 0$
256	$3,8 \cdot 10^4$	0,159	0,0143	40 500	$69 \quad 0$
64	$6,1 \cdot 10^4$	0,18	0,0162	151 000	$82 \quad 20$

Nach weiteren 24 Stunden:

1024	$3,3 \cdot 10^4$	0,135	0,0122	6 860	$32 \quad 30$
256	$1,39 \cdot 10^5$	0,361	0,0325	16 300	$58 \quad 10$
64	$2,65 \cdot 10^5$	0,515	0,0464	52 500	$78 \quad 20$

Nach weiteren 2 Tagen:

1024	$3,9 \cdot 10^4$	0,07	0,0063	6 630	$15 \quad 40$
256	$3,25 \cdot 10^5$	0,27	0,0243	11 700	$27 \quad 20$
64	$2,38 \cdot 10^6$	1,08	0,097	24 100	$48 \quad 30$

Nach Auskochen und Austrocknen an der Luftpumpe:

1024	$3,8 \cdot 10^4$	0,065	0,0059	6 830	$14 \quad 50$
256	$3,55 \cdot 10^5$	0,18	0,0162	11 400	$17 \quad 10$
64	$4,66 \cdot 10^6$	0,43	0,039	14 300	$18 \quad 0$

Bei den Versuchen, die bald nach Ansetzen der Zelle gemacht waren, tritt es deutlich hervor, dass wir uns für die tieferen Schwingungszahlen einer zweiten Grenze nähern. Bei blanken Elektroden war  $\Delta w$  umgekehrt proportional der Schwingungszahl,  $C$  und  $\psi$  waren klein und nur wenig von  $N$  abhängig. Hier ergeben sich  $L$  und  $\Delta w$  als annähernd constant, d. h.  $C$  ist umgekehrt proportional der Schwingungszahl, und  $\psi$  nähert sich dem constanten Wert  $\pi/2$ . Die Wirkung der Polarisation besteht demnach hier in einer für alle langsamen Schwingungen, mithin also auch für einen *constanten Strom* gleichen Vermehrung des Widerstandes und in einer kleinen, mit der Schwingungszahl steigenden elektromotorischen Kraft, die durch eine für alle tieferen Schwingungszahlen gleiche Selbstinduction aufgehoben werden kann.

Die Versuchsergebnisse kann man sich etwa in folgender Art erklären: Die Fortführung der gasförmigen Zersetzungsproducte erfolgt bei diesen Elektroden so schnell, dass nur eine der augenblicklichen Stromintensität annähernd proportionale Menge übrig bleibt: d. h. die elektromotorische Kraft der Polarisation ist sehr klein und der augenblicklichen Stromintensität proportional. Da die Fortführung der Gase proportional der Zeit erfolgt, so kann die übrigbleibende Belegung nicht genau gleichzeitig mit der Stromintensität ihr Maximum erreichen bez. durch Null hindurchgehen: d. h. zwischen der elektromotorischen Kraft der Polarisation und der Stromintensität muss eine Phasendifferenz  $\varphi (= 90 - \psi)$  bestehen, die für tiefere Schwingungen sehr klein ist und mit der Schwingungszahl wächst. Fliesst durch die Zelle der Strom  $J_0 \sin nt$ , so ist die elektromotorische Kraft der Polarisation

$$-P = \mathfrak{P} \cdot J_0 \sin(nt - \varphi) = \mathfrak{P} \cdot J_0 \cos \varphi \sin nt - \mathfrak{P} J_0 \sin \varphi \cos nt.$$

Mithin  $\Delta w = \mathfrak{P} \cos \varphi$  und  $\mathfrak{P} \sin \varphi = nL$  oder wenn für kleine Schwingungszahlen  $\varphi = n\alpha$  ist,  $\mathfrak{P} \sin n\alpha = n\mathfrak{P} \sin \alpha$  und hiernach:  $\mathfrak{P} \sin \alpha = L$ , unabhängig von der Frequenz, was den obigen Versuchen entspricht.

Wie oben erwähnt, ergibt die auf Absorption und Diffusion begründete Warburg'sche Theorie eine Abhängigkeit der Polarisationscapacität von der Wurzel aus der Schwingungszahl und als Grenzwert für die Phase  $\pi/4$ . Es

kann also die Fortführung der Gase bei unseren Elektroden nicht in der Weise erfolgen, wie die Warburg'sche Theorie es voraussetzt.

Aus der angeführten Versuchsreihe ergibt sich, dass mit der Zeit die Phasendifferenz immer geringer wird, bis sich schliesslich — nach Auskochen und Trocknen an der Luftpumpe — das Verhalten der Elektroden dem bei blanken Elektroden wieder nähert, abgesehen davon, dass durch die Vergrösserung der Oberfläche die Polarisationscapacität einen mehrere hundertmal grösseren Wert behält. Dieser Rückgang erfolgt um so langsamer, je besser die Elektroden mit Wasserstoff gesättigt waren. Die Ursache davon kann nur die sein, dass die anfangs mit H gesättigten Elektroden den Wasserstoff entweder zum Teil nach aussen oder durch Diffusion in das Innere der Elektroden allmählich abgeben. Folgender Versuch mag noch als Beweis dafür dienen.

Die in dem eingangs erwähnten Glasgefäss eingeschmolzenen Palladiumdrähte wurden — ohne Bleiacetat — geschwärzt und, nachdem das Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, untersucht. Es ergab sich  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Füllung:

<i>N</i>	<i>L</i>	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
256	$1,2 \cdot 10^4$	0,081	0,0070	75 700	$58^\circ 10'$
64	$1,3 \cdot 10^4$	0,038	0,0085	289 000	82 10

also ganz den oben beschriebenen Versuchen entsprechend. Darauf wurde das Glasgefäss geleert und 1 Stunde mit der Luftpumpe verbunden. Ich erhielt:

<i>N</i>	<i>L</i>	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
256	$1,75 \cdot 10^5$	0,072	0,016	9 520	$14^\circ 20'$
64	$2,5 \cdot 10^5$	0,214	0,048	10 800	12 10

Mit H gesättigt:

<i>N</i>	<i>L</i>	$\Delta w$	$\Delta w / \text{cm}^2$	$C / \text{cm}^2$	$\psi$
256	$6,5 \cdot 10^4$	0,197	0,044	12 400	62 0
64	$1,25 \cdot 10^5$	0,299	0,067	36 300	80 80

Demnach hängt es ganz von der Menge des occludierten Wasserstoffs ab, ob die Elektroden sich dem Grenzwert 1 oder dem Grenzwert 2 nähern.

Warburg erklärt das Verhalten der platinirten Platinelektrode daraus, dass er annimmt, dass durch Localströme

der gebildete Wasserstoff von der äussersten Oberfläche mehr nach innen geführt wird. Man sollte annehmen, dass diese Wirkung um so stärker sein müsste, je weniger Wasserstoff occludirt ist, und es erscheint unwahrscheinlich, dass die Fortführung des Wasserstoffs, wie die Versuche es ergeben, um so schneller erfolgt, je besser die Elektrode mit H gesättigt ist.

Eher könnte man sich den Vorgang so vorstellen, dass die an der Kathode abgeschiedene geringe Menge Wasserstoff bei *gesättigten* Elektroden überhaupt keine merkliche elektromotorische Kraft hervorruft, dass hingegen der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff nicht sogleich völlig zur Oxydation des Wasserstoffs verbraucht wird, da bei den schnellen Schwingungen der in seiner *unmittelbaren* Umgebung befindliche Wasserstoff dazu nicht ausreicht.

Dafür wird er bei gesättigten Elektroden durch Diffusion und vor allem durch Localströme von der äussersten Oberfläche in das Innere fortgeführt, sodass er nur in dem durch die obigen Versuche charakterisirten geringen Grade elektromotorisch wirksam sein kann. Anders bei Elektroden, die möglichst von Wasserstoff befreit sind. Wegen der geringen Potentialdifferenz zwischen Sauerstoff und Platin sind die Localströme sehr schwach und die mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden verhalten sich ähnlich wie blanke Palladiumelektroden mit vergrößerter Oberfläche.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch., 19. März 1902.

(Eingegangen 21. März 1902.)

**10. Ueber die Diffusion von Wasserstoff  
durch Platin;  
von A. Winkelmann.**

---

Im Anschluss an frühere Versuche<sup>1)</sup> über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium habe ich das Platin in derselben Richtung untersucht, um die Abhängigkeit der Diffusion von dem Druck des Gases festzustellen. Es hatte sich beim Palladium herausgestellt, dass die durch das glühende Metall diffundirende Menge Wasserstoff nicht proportional dem jeweiligen Druck des Wasserstoffs ist, sondern dass mit abnehmendem Druck die Gasmenge grösser wird, als sie nach der Annahme der Proportionalität des Druckes sein sollte. Man konnte aber die diffundirende Menge in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck darstellen, wenn man annahm, dass eine Dissociation des Wasserstoffes eintritt und dass die diffundirende Menge proportional dem Druck der dissociirten Moleküle ist. Bei den Versuchen mit Palladium wurde versucht, die Erwärmung des Metalles auf elektrischem Wege vorzunehmen; da diese Versuche daran scheiterten, dass Undichtigkeiten eintraten, musste man sich darauf beschränken, die Erwärmung mit der Bunsenflamme auszuführen. Es war aber zu hoffen, dass bei Anwendung von Platin diese Schwierigkeit sich überwinden liesse und dass dann die Möglichkeit gegeben wäre, bei verschiedenen Temperaturen die Versuche auszuführen.

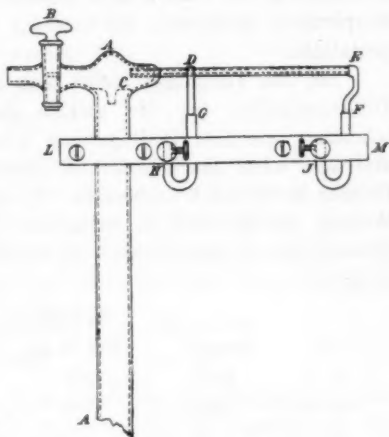
§ 1. Der Apparat.

Nach mehrfachen fehlgeschlagenen Versuchen wurde schliesslich folgender Apparat benutzt, der von Hrn. E. Gundelach

---

1) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 6. p. 104. 1901.

in Geblberg (Thüringen) hergestellt war. In das Glasrohr *AA* von 80 cm Länge und 0,95 cm innerem Durchmesser ist links ein Abschlusshahn *B* angesetzt und rechts das Platinrohr *CE*, bei *C* offen, bei *E* geschlossen, eingeschmolzen. Die Länge dieses Rohres ist 19 cm, der Durchmesser 1 mm und die Wandstärke 0,1 mm. Bei *D* und *E*, die einen Abstand von 14,5 cm haben, sind massive Platindrähte *DG* und *EF* angesetzt von 1,4 mm Durchmesser. Die Teile *GH* und *FJ* sind Kupferdrähte von 2,3 mm Durchmesser, die in den Klemmschrauben bei *H* und *J* endigen. *LM* ist ein doppeltes Holzstück (nur das vordere Stück ist in der Zeichnung sichtbar), welches an dem Glasrohr festgeklemmt ist, die Klemmschrauben *H* und *J* und damit auch das Platinrohr *CE* trägt. Der das Platinrohr *DE* zum Glühen bringende Strom wird in *H* und *J* zu- bez. abgeführt.



## § 2. Vorversuche.

Die Anordnung der Versuche war der früher benutzten ähnlich. Das Rohr wurde vertical in ein grosses Gefäss mit Quecksilber etwa 2 cm tief eingetaucht und oben mit einer Quecksilberpumpe durch eine Kundt'sche Feder verbunden. Der Wasserstoffentwicklungsapparat, der chemisch reines Zink und sehr stark verdünnte chemisch reine Schwefelsäure nebst einem Tropfen Platinchlorid enthielt, war mit den Reinigungs- und Trockenapparaten, sowie mit der Pumpe nur durch Glas (ohne Anwendung von Gasschlauch)<sup>1)</sup> verbunden.

1) Vgl. V. Schumann, Ann. d. Phys. 4. p. 644. 1901.

Bei der Beobachtung wurde mit Hülfe eines Fernrohres und eines Secundenzählers die Zeit bestimmt, die verstrich, damit das Quecksilber je 1 cm in dem Rohre steigt. Der zur Erwärmung des Platinrohres benutzte Strom wurde durch ein Ampèr-meter gemessen, das noch 0,1 bez. 0,02 Amp. abzulesen gestattete.

Bei den Versuchen stellte sich zunächst heraus, dass die Diffusionszeiten für die gleiche diffundirende Menge unter scheinbar gleichen Bedingungen grosse Unterschiede zeigten und dass auch das Verhältniss dieser Zeiten für verschiedene Drucke beträchtlich schwankte. So ergaben sich z. B. folgende Werthe für die Zeit in Secunden, die verstrich, damit das Quecksilber in dem Rohre von 6—8 cm bez. von 38—40 cm stieg.

## Apparat 2.

cm	Ampère	Zeit in sec	Verhältniss der Zeiten
6—8	19,50	625	1,57.
38—40	19,50	998	

Dagegen wurde für denselben Apparat drei Tage später, nachdem der Apparat vielfach zur Diffusion benutzt war, gefunden:

cm	Ampère	Zeit in sec	Verhältniss der Zeiten
6—8	19,65	996	1,15.
38—40	19,65	344	

Besonders auffallend ist hier bei der Vergleichung der beiden Zahlenreihen das starke Zurückgehen der Werte für das Intervall von 6—8 cm von 625 sec auf 396 sec. Es wurde deshalb zuerst versucht, die Ursache für diese Veränderung ausfindig zu machen.

Dass Temperaturdifferenzen in den beiden Versuchen die Ursache seien, war schon deshalb unwahrscheinlich, weil das Verhältniss der Zeiten in dem ersten Versuche mit 1,57 bedeutend grösser war, als in dem zweiten oben angeführten Versuche mit 1,15. Versuche bei grösseren Stromstärken bis zu 20,8 Amp. zeigten ähnliche Unsicherheiten, wie die schon angeführten bei 19,6 Amp. Die Vergleichung der zahlreichen Versuche liess aber erkennen, dass das gleiche Platinrohr bei längerem Gebrauche nach und nach die Diffusionsgeschwindig-



keit des Wasserstoffs wachsen liess. Dies führte zu der Vermutung, dass der Endzustand sich schneller erreichen liess, wenn man die Erwärmung des Platinrohres vor dem Diffusionsversuche steigerte. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

## Apparat 2.

cm	Ampère	Zeit in sec
6—8	22,0	248

Dann wurde der Strom auf 25 Amp. gesteigert, sodass das Platinrohr weissglühend war, und nun die Pumpe in Thätigkeit gehalten, bis der Druck etwa  $10^{-3}$  mm war. Hierauf wurde der Strom unterbrochen und der Apparat mit Wasserstoff gefüllt. Das Resultat des Versuches war dann folgendes:

cm	Ampère	Zeit in sec
6—8	22,0	97

Die Diffusionszeit ist hier durch die vorausgegangene Erwärmung von 248 sec auf 97 sec, also auf weniger als die Hälfte, zurückgegangen. Wie die späteren Versuche zeigten, ist hiermit noch nicht die untere Grenze erreicht; aber die Unterschiede werden doch kleiner.

Die Ursache für die beobachtete Thatsache liegt im Folgenden: Das Platin enthält occludirte Gase, besonders Luft, die bei der Erwärmung nach und nach entweicht. Dies Verhalten ist bei der Herstellung von Röntgenröhren vielfach beobachtet und erschwert dort die Herstellung eines genügenden Vacuums. Ist nun der Apparat incl. Platinrohr mit reinem Wasserstoff gefüllt, so wird durch die Erwärmung des Platins Luft im Innern des Röhrchens frei und verunreinigt den dort vorhandenen Wasserstoff. Bei dem geringen Volumen des Röhrchens (der Inhalt beträgt etwa 0,1 cc) genügen schon kleine Gasmengen, um eine beträchtliche Verunreinigung des Wasserstoffs herbeizuführen. Wenn der Versuch für das Intervall von 6—8 cm ausgeführt war, wurde in den bisher mitgetheilten Versuchen das Gas bis zum Teilstrich 35 cm ausgepumpt und dann die Beobachtung für das Intervall von 36 bis 38 cm gemacht. Bei diesem Auspumpen wurde ein grosser Teil der Luft aus dem Platinröhrchen, das jetzt schon weniger

Luft als früher bei der Erwärmung abgab, fortgesaugt und dies mag der Grund sein, weshalb die Beobachtungen in dem zuletzt genannten Intervall kleinere Unterschiede zeigen.

Indessen ist das Freiwerden von Gasen aus dem Platin doch nicht der einzige Grund für die Beobachtung, dass eine vorausgehende höhere Erwärmung die Diffusionsgeschwindigkeit steigert. Es lässt nämlich die vorher glatte Oberfläche des Platinrohres nach vielfachen Erwärmungen ein krystallinisches Gefüge deutlich erkennen. Ferner wächst mit den vorausgegangenen Erwärmungen der Widerstand des Platinrohres, wie an einem neuen Rohre nachgewiesen werden konnte. Die Messung geschah so, dass bei einer bestimmten Stromstärke die Potentialdifferenz an den Klemmen *H* und *J* ermittelt wurde. Es ergab sich:

Vor jeder Erwärmung:

Ampère	Volt	Ohm
18,0	5,33	0,296

Nach vielfachen Erwärmungen bis zur Weissglut:

18,0	5,70	0,317
------	------	-------

Der Widerstand des Platinrohres ist also infolge vielfacher Erwärmungen um rund 7 Proc. gewachsen. Infolge dessen wird die Temperatur des Röhrchens bei derselben Stromstärke höher als vorher, und da mit wachsender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit zunimmt, so muss mit wachsendem Widerstande des Platinrohres bei der gleichen Stromstärke auch die Diffusionsgeschwindigkeit wachsen. Indessen scheint es wenig wahrscheinlich, dass die durch den erhöhten Widerstand bedingte Temperatursteigerung die Hauptursache der starken Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit ist; vielmehr wird gerade die Constitutionsänderung des Platins, die oben als Krystallinischwerden bezeichnet wurde, das Anwachsen der Diffusionsgeschwindigkeit vorzüglich bedingen. Wie die Versuche gelehrt haben, behält ein Platinrohr die einmal gewonnene Eigenschaft der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit bei, auch wenn vorübergehend Luft zugelassen wird.

## § 3. Beobachtungsmethode.

Die Versuche wurden nach den dargelegten Erfahrungen in folgender Art ausgeführt. Nachdem das Rohr möglichst leer gepumpt war, wurde der das Platinröhrchen erwärmende Strom so weit nach und nach gesteigert, bis das Platin weissglühend war. Es wurde dies durch die Beobachtung des Spectrums constatirt, das deutlich violette Licht erkennen liess. Während das Platinrohr weissglühend war, wurde die Pumpe in Thätigkeit gehalten und das Rohr weiter evacuirt. Nach einiger Zeit (10—30 Min.) wurde der Erwärmungsstrom abgestellt und dann das Rohr mit Wasserstoff langsam gefüllt. Dann wurde der Hahn *B* geschlossen und der erste Versuch gemacht, indem das Platinrohr bis zur Rotglut mittels des Stromes erwärmt und die Zeit bestimmt wurde, die verstrich, bis das Quecksilber im Rohr von 7—8 und von 8—9 cm stieg. Gleichzeitig wurde das Ampèremeter in drei gleichen Zeitintervallen abgelesen. Darauf wurde das Rohr von neuem ausgepumpt, bis zur Weissglut erwärmt und wieder Gas zugelassen bis zur Marke 37, um die Zeit zu bestimmen für den Anstieg des Quecksilbers von 38—39 und von 39—40 cm. Der Vorgang wiederholte sich jetzt wieder in der gleichen Weise für die Zeitbestimmung des letzten Anstieges von 64 bis 66 cm.

Die Ausführung der Versuche unterscheidet sich also darin von dem früheren Vorgange beim Palladium, dass nach jeder kurzen Beobachtung eine höhere Zwischenerwärmung bis zur Weissglut und eine neue Gasfüllung stattfand. Diese Verschiedenheit ist durch folgende Umstände bedingt. Einerseits ist die Diffusion durch Platin unter gleichen Umständen viel geringer als durch Palladium; es würden deshalb die Versuche mit Platin, wollte man fast die ganze abgeschlossene Gasmenge durch Diffusion austreten lassen, eine sehr lange Zeit in Anspruch nehmen. Andererseits wird das Gas in dem Platinröhrchen, je länger die Diffusion dauert, um so stärker verunreinigt, sowohl wenn aus dem Platin noch Gasreste austreten, als auch wenn der eingeführte Wasserstoff nicht vollkommen rein ist. Da das Volumen des Platinröhrchens nur sehr gering ist, etwa 0,1 ccm beträgt, so wird, wenn 50 ccm

durch Diffusion hindurchtreten, sich der Gasinhalt des Röhrchens 500 mal erneuern. Der procentische Anteil der Verunreinigung wird deshalb am Schlusse des Versuches 500 mal so gross sein wie am Anfang. Diesem Uebelstande entgeht man, wenn man nach jedem Diffusionsversuche, bei dem etwa 2 ccm hindurchgehen, das Röhrchen vollständig auspumpt und neu füllt.

#### § 4. Beobachtungen und Reductionen.

Im Folgenden ist zunächst eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die an dem gleichen Tage angestellt wurden.

Die Stromstärke während der Beobachtung war 14 Amp.; vor jedem Versuch wurde die Stromstärke bis 19 Amp. gesteigert, sodass Weissglut des Platinrohres eintrat.

Das Glasrohr war in Centimeter geteilt; um die Höhe  $h$  — d. h. die Niveaudifferenz des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb des Rohres — zu bestimmen, wurde mit einem Kathetometer die Einstellung auf einen Teilstrich des Rohres, sowie auf die beiden Quecksilberkuppen gemacht. Da das äussere Niveau sinkt, wenn das Quecksilber in dem Rohre steigt, wurde die Niveaudifferenz für verschiedene Höhen bestimmt; es zeigte sich hierbei, dass das äussere Niveau um 0,005 cm fällt, wenn das Quecksilber in dem Rohre um 1 cm steigt.

Tabelle 1.

Apparat 6. Barometer 74,95 cm.

Nr.	Steighöhe $h$ in cm		Zeit in sec	Stromstärke in Amp.	Temperatur des Glasrohres
	von	bis			
1	36,196	38,206	269	14,00	17,8
2	62,335	64,345	168	14,06	18,2
3	5,030	7,040	330	14,07	18,4
4	36,196	38,306	265	14,02	18,8
5	62,335	64,345	169	13,99	19,0
6	36,196	38,206	265	13,99	19,2
7	5,030	7,040	336	14,00	19,1
8	62,335	64,345	168	14,02	19,1
9	5,030	7,040	330	14,00	19,1
10	36,196	38,206	268	13,97	19,1

In der vorstehenden Tabelle ist die Reihenfolge der Versuche so, wie sie ausgeführt wurden.

Da die Temperatur des Rohres für die einzelnen Versuche nicht die gleiche ist, müssen die Versuche auf die gleiche Temperatur reducirt werden. Dies geschieht in folgender Weise.

Während das Quecksilber von  $h_1$  auf  $h_2$  steigt, sei die Temperatur des Rohres gleich  $t^0$ .

Ist die ganze Höhe des Rohres vom äusseren Quecksilberniveau an gerechnet gleich  $H$ , so ist, wenn  $q$  den Querschnitt des Rohres,  $B$  den Barometerstand darstellt und das Quecksilber im Innern bis  $h_1$  reicht, das Volumen  $V$  des abgeschlossenen Gases

$$V = (H - h_1) q$$

und der Druck

$$P = B - h_1.$$

Die Masse  $m_1$  des abgeschlossenen Gases ist daher

$$m_1 = \frac{(H - h_1)(B - h_1)q \cdot c}{1 + \alpha t},$$

wo  $c$  eine Constante bezeichnet.

Ist das Quecksilber bis zur Höhe  $h_2$  gestiegen, so ist die Masse des jetzt abgeschlossenen Gases

$$m_2 = \frac{(H - h_2)(B - h_2)q \cdot c}{1 + \alpha t}.$$

Daher ist die diffundirte Menge

$$m_1 - m_2 = \frac{q \cdot c}{1 + \alpha t} f(H, B, h_1, h_2),$$

wo  $f$  eine Function von  $H$ ,  $B$ ,  $h_1$  und  $h_2$  darstellt.

Angenommen, es sei eine entsprechende Beobachtung bei der Temperatur  $t'$  ausgeführt, so ist die diffundirte Gasmenge

$$m_1' - m_2' = \frac{q \cdot c}{1 + \alpha t'} f(H, B, h_1, h_2).$$

Es ist also

$$\frac{m_1 - m_2}{m_1' - m_2'} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

Setzt man

$$t' = t + \delta,$$

so wird

$$m_1 - m_2 = (m_1' - m_2') \left( 1 + \frac{\alpha \delta}{1 + \alpha t} \right).$$

Da die diffundirenden Mengen der Zeit proportional sind, so wird, wenn man die Diffusionszeit für  $m_1 - m_2$  mit  $T$ , und für  $m_1' - m_2'$  mit  $T'$  bezeichnet

$$T = T' \left( 1 + \frac{\alpha \delta}{1 + \alpha t} \right).$$

Nach dieser Formel sind die in der Tab. 1 angegebenen Zeiten auf  $19^\circ$  reducirt. Man erhält dann folgende Werte.

Tabelle 1a.

Nr.	Zeit in sec	Temp. des Rohres	Zeit in sec, reducirt auf $19^\circ$	Amp.	Zeit in sec, reducirt auf $19^\circ$ und 14 Amp.
1	269	17,8	267,9	14,00	267,9
2	168	18,2	167,6	14,05	170,9
3	330	18,4	329,3	14,07	338,4
4	265	18,8	264,8	14,02	266,8
5	169	19,0	169,0	13,99	168,4
6	265	19,2	265,2	13,99	264,2
7	336	19,1	336,1	14,00	336,1
8	163	19,1	163,1	14,02	164,4
9	330	19,1	330,1	14,00	330,1
10	268	19,1	268,1	13,97	265,2

Wie man sieht, sind die für  $19^\circ$  corrigirten Werte nur wenig verschieden von den direct beobachteten.

Ferner ist die Stromstärke für die verschiedenen Beobachtungen nicht ganz gleich; deshalb ist auch hier eine Reduction notwendig. Da spätere Beobachtungen bei 15 Amp. ausgeführt wurden, lässt sich mit Hülfe dieser Beobachtungen eine Reduction berechnen, die allerdings eine Unsicherheit dadurch erhält, dass einerseits mit wachsender Zeit die Diffusion unter gleichen äusseren Bedingungen grösser wird und da andererseits das Gesetz der Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten von der Stromstärke bez. Temperatur nicht bekannt ist. Die Reduction ist unter der Voraussetzung ausgeführt, dass die Diffusionszeit in dem Intervall von 14—15 Amp. proportional der Stromstärke abnimmt; diese Annahme ergiebt pro 0,01 Amp. eine Aenderung der Diffusionszeit in dem unteren Intervall von 1,3 Sec., in dem mittleren Intervall von 1,0 Sec., und in dem oberen Intervall von 0,65 Sec. Mit diesen Werten erhält man die in der letzten Verticalreihe von Tabelle 1a angegebenen Zahlen. Man sieht, dass die Variation in der Stromstärke

von grösserem Einfluss ist, als die Variation in der Temperatur des Glasrohres.

Nimmt man das Mittel aus den zusammengehörigen Werten der letzten Verticalreihe von Tab. 1a, so erhält man:

Tabelle 1b.

$H$ in cm	$B$ in cm	Steighöhe in cm		Zeit in sec	Amp.	Temp.
		von	bis			
78,835	74,95	5,030	7,040	334,9	14,00	19,0
79,001	74,95	36,196	38,206	266,3	14,00	19,0
79,135	74,95	62,335	64,345	167,9	14,00	19,0

Die Höhe  $H$  des Rohres vom äusseren Quecksilberniveau an ist nicht constant, sondern wächst mit wachsendem  $h$ , weil das äussere Niveau sinkt; die entsprechenden Werte sind in der obigen Zusammenstellung angegeben.

In der früheren Arbeit wurde zuerst der Versuch gemacht, die Diffusionszeiten unter der Annahme darzustellen, dass die diffundierende Menge proportional dem jeweiligen Druck des diffundierenden Gases sei. Diese Annahme führte zu der Formel:

$$(1) \quad (H - B) \log \text{nat} \frac{B - h_0}{B - h_1} + 2(h_1 - h_0) = A(T_1 - T_0),$$

wo  $H$  die gleiche Bedeutung hat, wie oben angegeben,  $B$  den Barometerstand,  $h_1$  und  $h_0$  die Quecksilberhöhen im Rohre und  $(T_1 - T_0)$  die Zeit bedeutet, die verstreicht, damit das Quecksilber von  $h_0$  auf  $h_1$  steigt.  $A$  stellt eine Constante dar. Die obige Formel verlangt, dass die Zeiten  $(T_1 - T_0)$  mit wachsendem  $h$  für den gleichen Wert von  $(h_1 - h_0)$  zunehmen, wenn  $H - B$  positiv ist. Da die Versuche das Gegenteil, nämlich eine Abnahme der betreffenden Zeiten liefern, so ist ohne weiteres zu schliessen, dass die Formel die obigen Versuche nicht darzustellen im stande ist. Trotzdem wurden die Werte von  $A$  entsprechend den Angaben in Tab. 1b berechnet, es ergab sich:

Zeit in sec	$A$
334,9	0,0123
266,3	0,0159
167,9	0,0283

Die Grössen  $A$  zeigen so grosse Unterschiede, dass die Annahme, die der obigen Formel zu Grunde liegt und nach der

die diffundirende Gasmenge dem jeweiligen Druck des Gases proportional ist, auch nicht annähernd richtig ist.

Es wurde deshalb die zweite Formel verwendet, die in der vorigen Arbeit angegeben ist und die der Annahme entspricht, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt und dass nur die dissociirten Molecüle des Wasserstoffs, d. h. die Atome befähigt seien, die Platinwand zu passiren. Setzt man dann voraus, dass die diffundirte Gasmenge proportional dem Druck der dissociirten Molecüle ist, so kommt man zu einer Formel, welche den Beobachtungen genügt.

Bezeichnet man mit  $p_1$  den Druck der dissociirten Molecüle, mit  $p$  den Druck der nichtdissociirten Molecüle, so liefert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{p_1^2}{p^3} = K$$

und dann erhält man die Formel:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} & (H - B) \sqrt{\frac{K}{4}} \log \text{nat} \frac{y_0}{y_1} + (H - B + K)(y_0 - y_1) \\ & + 3 \sqrt{\frac{K}{4}} (y_0^2 - y_1^2) + \frac{3}{2} (y_0^3 - y_1^3) = A' (T_1 - T_0), \end{aligned} \right.$$

wo

$$y_0 = \sqrt{B - h_0 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$$y_1 = \sqrt{B - h_1 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$A'$  eine Constante,

$T_1 - T_0$  die Zeit bedeutet, die verstreicht, damit das Quecksilber in der Röhre von  $h_0$  bis  $h_1$  steigt.

Ermittelt man  $A'$  und  $K$  aus den Beobachtungen, die in Tab. 1 b angegeben sind, so erhält man

$$K = 0,64, \quad A' = 0,0530$$

und hiermit folgende Resultate:

Tabelle 1c.

Steighöhe $h$ in cm		Zeit in sec		Differenz beob. — ber.
von	bis	beob.	ber.	
5,030	7,040	334,9	339,8	— 4,9
36,196	38,206	266,3	261,5	+ 4,8
62,335	64,345	167,9	171,6	— 3,7

Auf die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung werde ich später zurückkommen.



## § 5. Weitere Beobachtungen und Rechnungsergebnisse.

Mit dem gleichen Apparat, der die Resultate des vorigen Paragraphen geliefert hatte, wurden bei höherer Temperatur (nämlich bei 15 Amp.) folgende Beobachtungen gemacht. Die jedem Versuche vorausgehende Erwärmung wurde bis 19,2 Amp. gesteigert.

Tabelle 2.

Apparat 6.			Barometer 73,62 cm.				
Nr.	Steighöhe $h$ in cm		Zeit in sec	Strom- stärke in Amp	Temp. des Rohres	Zeit in sec	
	von	bis				red. auf 19°	red. auf 19° u. 15 Amp.
1	(I) 5,030	7,040	199,0	15,00	18,4	198,6	198,6
2	(II) 86,196	88,206	153,5	14,97	18,8	153,4	150,4
3	(III) 62,335	64,345	102,5	14,97	18,8	102,4	100,5
4	I <sup>1)</sup>		192,5	15,02	19,1	192,6	195,2
5	II		145,5	15,00	19,1	145,6	145,6
6	III		99,0	14,98	19,3	99,1	97,8
7	I		183,5	15,05	19,1	183,6	190,1
8	II		141,0	15,00	19,4	141,2	141,2
9	III		94,5	15,03	19,8	94,8	96,7
10	I		175,0	15,05	19,8	175,5	182,0
11	II		140,5	14,98	19,8	140,9	138,9
12	III		91,5	15,05	19,5	91,7	94,9
13	I		175,5	15,03	19,6	175,8	179,7

Auch hier ist die Reduction auf gleiche Temperatur (19°) und auf gleiche Stromstärke (15 Amp.) vorzunehmen. Diese Reduction ist ebenso wie früher durchgeführt; die reducirten definitiven Zahlen sind in der letzten Columnne der Tabelle enthalten.

Eine Durchsicht dieser Tabelle zeigt, dass die Diffusionszeit noch weiter abnimmt; für das erste Intervall fällt die Zeit von 198,6 auf 179,7 Sec., für das zweite Intervall von 150,4 auf 138,9 Sec., für das dritte von 100,5 auf 94,9 Sec. Es wäre deshalb wünschenswert gewesen, die Versuche unter den gleichen Bedingungen noch weiter fortzusetzen<sup>2)</sup>; es liess

1) Die Zeichen I, II, III bedeuten das I<sup>te</sup>, II<sup>te</sup>, III<sup>te</sup> Intervall der Steighöhen  $h$ , die vorher angegeben sind.

2) Nach den Erfahrungen, die bei der Untersuchung der Diffusion durch Platin gemacht wurden, war es mein Wunsch, auch das Palladium

sich dies leider nicht durchführen, da die Apparate schliesslich, ohne dass die Stromstärke weiter gesteigert wurde, sämtlich undicht wurden und damit die Fortsetzung unmöglich machten. Indessen ist die Unsicherheit für die maassgebenden Grössen doch nicht so gross, wie dies nach der letzten Tabelle scheint. Maassgebend ist nämlich das Verhältnis der Diffusionszeiten für die einzelnen Intervalle. Man kann die Beobachtungen der letzten Tabelle in vier Gruppen teilen, wobei jede Gruppe mit einer Beobachtung im ersten Intervall anfängt und auch mit einer solchen Beobachtung schliesst. Bestimmt man dann das Verhältnis der Diffusionszeiten  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , die den drei Intervallen entsprechen, so erhält man folgende Werte für die vier Gruppen:

$\frac{T_1}{T_2}$	$\frac{T_1}{T_3}$
1,309	1,959
1,326	1,974
1,318	1,916
1,302	1,905

in ähnlicher Weise zu untersuchen, um die frühere Arbeit zu vervollständigen. Es wurde deshalb ein Apparat der gleichen Construction, wie in § 1 angegeben ist, mit einem Palladiumrohr hergestellt und die Untersuchung ebenso wie beim Platin begonnen. Es zeigte sich aber bald, dass man das gewünschte Ziel nicht erreichen konnte. Denn als nach mehrfachen Erwärmungen das Rohr mit Wasserstoff gefüllt war und bei etwa  $18^\circ$  sich selbst überlassen blieb, trat, ohne dass eine Erwärmung erfolgt war, nach mehreren Stunden, während deren das Quecksilber in dem Rohre infolge der Absorption des Wasserstoffs stieg, eine Undichtigkeit des Rohres ein. Die letztere ist offenbar durch die bei der Absorption eintretende Volumenvergrösserung des Palladiums bedingt. Dieselbe ist nach M. Thoma (Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 71. 1893) sehr beträchtlich; die lineare Ausdehnung beträgt 3,76 Proc. Es lässt sich deshalb in der angegebenen Weise die Untersuchung mit Palladium nicht durchführen. — Hinsichtlich meiner früheren über die Diffusion durch Palladium mitgeteilten Versuche möchte ich aber bemerken, dass sich dieselben wohl kaum auf ganz reinen Wasserstoff beziehen. Denn bei der dortigen Anordnung diffundirte bei einigen Versuchen längere Zeit vor dem Versuch Wasserstoff durch das Palladium hindurch und bei allen Versuchen gingen auch während des Versuches grössere Mengen Wasserstoff durch das Palladiumrohr. Die geringste Verunreinigung des Wasserstoffs wird sich deshalb mit wachsender Zeit in dem Palladiumröhrchen zu einer grösseren Menge anhäufen müssen.

Hier steigt die Maximaldifferenz der vergleichbaren Werte bis 3,6 Proc., während die zusammengehörigen Diffusionswerte bis zu 10 Proc. divergiren. Es beruht dies darauf, dass eben in allen drei Intervallen die Diffusionszeiten nach und nach abnehmen.

Nimmt man das Mittel der sämtlichen zusammengehörigen Werte, so erhält man

Tabelle 2b.

<i>H</i>	<i>B</i>	Steighöhe <i>h</i> in cm		Zeit	Stromstärke	Temp.
in cm	in cm	von	bis	in sec	in Amp.	
73,835	73,62	5,030	7,040	189,1	15,00	19,0
79,001	—	36,196	38,206	144,0	15,00	19,0
79,135	—	62,335	64,345	97,5	15,00	19,0

Mit diesen Werten liefert die Formel (2)

Tabelle 2 c.

$$K = 0,810; A' = 0,09645.$$

Zeit in sec		
ber.	beob.	beob.—ber.
187,9	189,1	+ 1,2
145,4	144,0	- 1,4
97,2	97,5	+ 0,3

Im Folgenden sind noch einige Versuche mit einem anderen Apparat mitgeteilt.

Tabelle 3.

Apparat 5.		Barometer 74,00 cm.		
Steighöhe <i>h</i> in cm		Zeit	Amp.	Temp.
von	bis	in sec		
5,43	7,44	404,0	13,17	16,80
36,596	38,606	312,5	13,17	16,80
62,795	64,745	196,5	13,26	17,30

Die Vorwärmung geschah hier jedesmal bis 20 Amp. Ehe weitere Versuche gemacht werden konnten, wurde der Apparat undicht. Die Reduction auf 17° ist in der gleichen Weise wie früher vorgenommen. Bei der Reduction auf gleiche Stromstärke wurden die beiden ersten Werte, die sich auf 13,17 Amp. beziehen, unverändert gelassen und nur der letzte Wert auf 13,17 Amp. reducirt; durch Vergleichung mit den Beobachtungen an den früheren Apparaten ergab sich pro 0,01 Amp. eine Aenderung von 0,7 Sec. Man erhält so:

Tabelle 3b.

<i>H</i>	<i>B</i>	Steighöhe <i>h</i> in cm		Zeit in	Amp.	Temp.
in cm	in cm	von	bis	sec red.		
78,23	74,00	5,43	7,44	403,7	13,17	17,0
78,396	74,00	36,596	38,606	312,3	13,17	17,0
78,535	74,00	62,735	64,745	202,8	13,17	17,0

Die Berechnung liefert nach der Formel (2)

Tabelle 3c.

$$K = 0,64; A' = 0,04408.$$

Zeit in sec		
ber.	beob.	beob.—ber.
405,5	403,7	— 1,8
311,4	312,3	+ 0,9
202,2	202,8	+ 0,6

Vergleicht man die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten in den Tabellen 1c, 2c und 3c, so findet man die grössten Abweichungen in der Tab. 1c. Während die Differenzen in Tab. 2c und 3c durch Beobachtungsfehler erklärt werden können, sind die Differenzen in Tab. 1c, die bis zu 2 Proc. ansteigen, grösser, als zu erwarten war. Eine sichere Erklärung hierfür vermag ich nicht zu geben; ich vermute aber, dass die Beobachtungsergebnisse des Ampèremeters in dem vorliegenden Fall nicht die notwendige Genauigkeit besitzen. Infolge einer Undichtigkeit des Apparates konnten die Versuche nicht wiederholt werden.

Vergleicht man die Werte der Dissociationsconstanten  $K$  für die verschiedenen Versuche, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle	$K$
1	0,64
2	0,81
3	0,64

Die Versuche der Tab. 1 und 2 beziehen sich auf den gleichen Apparat und unterscheiden sich dadurch, dass die Tab. 2 sich auf die höhere Temperatur bezieht. Nach den bisherigen Erfahrungen ist zu erwarten, dass die Dissociationsconstante  $K$  mit wachsender Temperatur grösser wird. Dies zeigt auch die obige Zusammenstellung für  $K$ . Indessen ist zu bemerken, dass die Genauigkeit der vorggeführten Versuche,

doch nicht ausreicht, um dies Resultat sicherzustellen. Denn wenn man die Beobachtungen der Tab. 2 mit den Werten  $K = 0,64$  und  $A' = 0,09544$  berechnet, so ist auch dann die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung noch ganz ausreichend.

Mit Hülfe der Dissociationsconstanten  $K$  lässt sich auch der dissociirte Bruchtheil des Gases oder der Dissociationsgrad  $\gamma$  berechnen. Es ist nämlich

$$\gamma' = \frac{K}{2p_1 + K},$$

wo

$$\frac{p_1^2}{p} = K \quad \text{und} \quad p_1 + p = P$$

den Gesamtdruck des Gases bezeichnet.

Setzt man, entsprechend den Beobachtungen der Tab. 1

$$P = 69,92 \text{ cm}, \quad K = 0,64,$$

so wird

$$p_1 = 6,38 \text{ cm}, \quad p = 63,54 \text{ cm}, \quad \gamma = 0,0477.$$

Für  $P = 68,59$  und  $K = 0,81$ , entsprechend der Tab. 2, wird

$$p_1 = 7,06 \text{ cm}, \quad p = 61,53 \text{ cm}, \quad \gamma = 0,0542.$$

Im ersten Fall sind hiernach 4,77 Proc. und im zweiten 5,42 Proc. der Moleküle dissociirt.

Berechnet man für den kleineren Druck  $P = 11,285$  cm der Tab. 2 den Dissociationsgrad  $\gamma$ , so findet man:

$$P = 11,285 \text{ cm}, \quad p_1 = 2,645 \text{ cm}, \quad p = 8,640 \text{ cm}, \quad \gamma = 0,133.$$

Mit abnehmendem Druck wächst also in den Versuchen der Dissociationsgrad schliesslich auf mehr als das Doppelte.

Die Grösse der Diffusion ist von der Temperatur sehr stark abhängig, wie schon die Vergleichung der Tab. 1 und 2 beweist; während hier die Stromstärke von 14 auf 15 Amp. steigt, nimmt die Diffusionszeit von 339,8 auf 189,1 Sec. ab. Legt man den letzten Wert zu Grunde, so findet man aus den Dimensionen des Apparates, dass bei dem benutzten Platinrohr, dessen Wandstärke 0,1 mm war, durch 1 qcm Oberfläche in 1 Sec. 0,0018 ccm Wasserstoff unter dem Druck 1 Atm. diffundiren. Bei einem Versuch wurde die Temperatur weiter

gesteigert; der Apparat 2 zeigte bei einer Stromstärke von 22,7 Amp. eine Diffusionszeit von 48 Sec. für das untere Intervall. Da bei diesem Apparat die Länge des Platinrohres 13 cm betrug, im übrigen die Dimensionen mit den früheren Angaben übereinstimmen, so ergibt sich, dass durch 1 qcm Oberfläche in 1 Sec. 0,0079 ccm unter dem Drucke von 1 Atm. diffundiren. Dieser Wert ist etwas kleiner als die Zahl 0,00815, die in der vorigen Arbeit aus einer Beobachtung Graham's berechnet wurde.

Die Versuche zeigen:

1. dass die Diffusion des Wasserstoffs durch glühendes Platin nicht proportional dem jeweiligen Drucke des Gases vor sich geht;

2. dass diese Diffusion höchst wahrscheinlich von einer Dissociation der Wasserstoffmoleküle begleitet ist, und dass nur die Atome, nicht aber die Moleküle des Wasserstoffs durch das Platin hindurch treten. Unter Voraussetzung der Dissociation lassen sich die Versuche durch die in der vorigen Arbeit abgeleitete Formel darstellen.

Jena, März 1902.

(Eingegangen 28. März 1902.)

11. *Elasticität und innere Reibung des Eises;*  
*von Hans Hess.*

Mc Connel veröffentlichte 1891 eine sehr schöne Arbeit<sup>1)</sup> über die Plasticität des Eises, in welcher er Ergebnisse von Experimenten mitteilte, die er über die Biegung von Eisstäben anstellte. Der von Mc Connel als „Plasticitätscoefficient“ bezeichnete Wert ist dem Coefficienten der inneren Reibung umgekehrt proportional und giebt für letzteren in absolutem Maasse die Grösse  $a \cdot 10^{11}$ , wobei  $a$  zwischen 1 und 10 liegt. Ich habe diesen Reibungscoefficienten angewandt, um auf Grund der Beobachtungsergebnisse vom Hintereisferner<sup>2)</sup> den ungefähren Wert des Reibungscoefficienten zwischen Gletschereis und Felsboden zu bestimmen. Für diesen Gletscher ist nämlich die Verteilung der Geschwindigkeit über einzelne Querschnitte, sowie die Grösse und Gestalt der letzteren ziemlich genau bekannt. Man kennt auch die Geschwindigkeit an der gesamten unteren Begrenzung eines solchen Querschnittes mit einiger Sicherheit; sie beträgt z. B. für einen in der Region maximaler Bewegung des Eises gelegten Querschnitt 35,3 m pro Jahr, während die mittlere Geschwindigkeit des ganzen Querschnittes, dessen Fläche 152000 m<sup>2</sup> ist, 44,2 m pro Jahr ausmacht. Da der vom Thalboden begrenzte Umfang des Querschnittes 1090 m beträgt, so könnte durch ein Rechteck von 1090 m Länge und 140 m Höhe bei der mittleren Geschwindigkeit von 44,2 m pro Jahr<sup>3)</sup> in einer gewissen Zeit die gleiche Eismenge befördert werden, wie durch den wirklichen Gletscherquerschnitt. Denkt man sich die obere Grenzlinie des Rechteckes mit der mittleren Profilgeschwindigkeit (dieselbe ist in diesem Falle grösser als die mittlere Oberflächengeschwindigkeit), die untere Rechteckseite mit der mittleren Rand-

1) Mc Connel, Proc. Roy. Soc. 49. p. 323 f. 1890—1891.

2) A. Blümcke u. H. Hess, Unters. am Hintereisferner. Wissensch. Erg.-Hefte zur Zeitschr. des Deutsch-Oest. Alpenvereins. 1899.

geschwindigkeit bewegt, so würde diese Bewegung bei gleichmässig von oben nach unten abnehmender Geschwindigkeit in erster Annäherung das gleiche Ergebnis wie die Gletscherbewegung liefern. Man kann die Verzögerung, welche der untere Rand gegen den oberen erfährt, als durch die Bodenreibung verursacht ansehen und den Bewegungsvorgang in einer Eisplatte von 1090 m Länge, 140 m Höhe und beliebiger, etwa 1 m Dicke, deren Längsseiten die angegebenen Geschwindigkeiten haben, als „Schiebung“ betrachten, bei welcher im Laufe eines Jahres die Verschiebung des oberen Plattenrandes gegen den unteren 8,9 m ausmacht. Mit Hilfe des Coefficienten der inneren Reibung lässt sich die „schiebende Kraft“, hier die Bodenreibung, ermitteln und ihr Verhältnis zum Gewicht der Eisplatte giebt den Coefficienten der Bodenreibung. Setzt man McConnell's Wert  $a \cdot 10^{11}$  in die Rechnung ein, so erhält man als deformirende Gesamtkraft für die Eisplatte von 1090 m Länge, 140 m Höhe und 1 m Dicke  $2200 \cdot a$  kg, also als Höchstwert für  $a = 10$  eine Kraft von 22000 kg. Da das Gewicht der Eisplatte 137 000 000 kg ist, so würde sich für den Coefficienten der Bodenreibung der Wert:  $\rho = 1,6 \cdot 10^{-5}$  ergeben, eine Grösse, die als „praktisch unmöglich“ bezeichnet werden muss; selbst dann, wenn die Fehler, welche den beobachteten Geschwindigkeiten anhaften, 10 mal so gross angenommen werden, als sie sind, wird der Wert von  $\rho$  noch viel zu klein. Deshalb wollte ich u. a. im vergangenen Jahre am Hintereisferner auch eine Bestimmung des Coefficienten der inneren Reibung für Gletschereis ausführen, da ich zunächst vermutete, dass für Körnereis die innere Reibung wesentlich grösser sei, als für Eiskrystalle. Doch wurde ich durch andere Arbeiten zu sehr in Anspruch genommen und so blieb die Durchführung der Experimente für den verflossenen Winter reservirt. Da nach meiner Meinung die nun vorliegenden Ergebnisse McConnell's Resultate in einigen Punkten ergänzen und die Kenntnis der Eigenschaften des Eises etwas erweitern, so möchte ich dieselben hier mitteilen.

Der einfache Apparat, mit welchem ich experimentirte, war in einem Gartenhaus an dessen Balken befestigt und vor Erschütterungen gesichert; er bestand aus einem schmalen,



oben und unten offenen Holzkasten, auf dessen oberem Rande ein paar kleine Holzleisten verschoben werden konnten, welche die eigentliche Unterlage der zu prüfenden Eisstücke bildeten. Auf die Eisprismen wurde in der Mitte ein kleines Holzstückchen quer aufgelegt, das an beiden Enden Schnüre trug, welche durch den Holzkasten hindurchgingen und vereinigt die belastenden Gewichte hielten. Das kleine Holzstückchen, der Gewichtsträger, hatte nach oben ein Eisenstäbchen, an dem eine kleine (horizontale) Messingplatte verschiebbar und mit Schraube festzuklemmen war. Diese drückte auf einen kurzen Hebel, der mit der horizontalen Axe eines um dieselbe drehbaren Spiegels fest verbunden war. Durch den Spiegel wurde das Bild einer um 1,5 m von ihm entfernten Scala für ein neben dieser befestigtes Ablesefernrohr sichtbar gemacht. Ich konnte damit die Verschiebungen des Messingplättchens in 152 facher Vergrößerung beobachten und da das Eis dieselben Verschiebungen erfuhr, dessen Durchbiegung recht genau verfolgen.

Wegen des milden Winters konnte der Einfluss der Temperatur nur innerhalb eines kleinen Intervalles untersucht werden. Um so mehr wurde die Aufmerksamkeit auf die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Art des Eises, von der Grösse der einwirkenden Kraft und von der Zeit gelenkt — Zusammenhänge, welche für eine Erklärung der bei den Gletschern auftretenden Erscheinungen wichtiger sind, als der andere, da die Temperatur der Gletscher der Schmelzpunkt des Eises ist, wie er den zugehörigen Drucken entspricht.

Nach der Maxwell'schen Definition hat man für den Fall einer einfachen Schiebung zwischen der Kraft, welche diese Deformation unterhält und dem Unterschiede in den Geschwindigkeiten zweier um die Längeneinheit getrennter Schichten, deren Querschnitt die Flächeneinheit ist, die Beziehung

$$P = \mu \cdot \varepsilon,$$

wobei  $\varepsilon$  diese Geschwindigkeitsdifferenz und  $\mu$  der Coefficient der inneren Reibung ist. Für einen Stab mit rechteckigem Querschnitte von den Seiten  $a$  und  $b$  wird

$$P = a \cdot b \cdot \mu \cdot \varepsilon,$$

demnach wird für einen in der Mitte belasteten Stab von der Länge  $l$ , wenn am Angriffspunkte der Kraft  $P$  eine Verschiebung  $v$  beobachtet wird:

$$\mu = \frac{l}{4ab} \cdot \frac{P}{v} (g \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}).$$

Bei der Beobachtung der Scalenverschiebung durch das Fernrohr erkennt man nun, dass unmittelbar nach Beginn der Zwangswirkung eine starke Durchbiegung des Probestückes erfolgt, welche fast vollständig verschwindet, wenn das deformirende Gewicht wieder entfernt wird, die also als eine elastische Formänderung betrachtet werden kann. In der That genügte diese sprunghafte Ausweichung des Eises den Bedingungen der elastischen Biegung und ich habe aus derselben den Elasticitätsmodul des Eises bestimmt für verschiedene Dimensionen der Probestücke. In allen Fällen fand sich gute Uebereinstimmung der Messungsergebnisse. Unmittelbar, nachdem sich diese elastische Deformation vollzogen hat, beginnt die weitere nichtelastische Durchbiegung, die ich nach obigem als Schiebung betrachte und für die bei kleinen Kräften mit der Zeit die Geschwindigkeit abnimmt. Als typisches Beispiel für die Abhängigkeit der Deformation von der Dauer des Zwanges gebe das ich folgende:

Ein Stab aus einem Krystall, dessen Axe parallel der Breite war, hatte eine Dicke  $a = 1,2$  cm, eine Breite  $b = 2,45$  cm und war an zwei um  $l = 16$  cm voneinander entfernten Punkten unterstützt. In der Mitte wirkte eine Kraft von 1000 g. Die beobachteten Ausschläge waren folgende:

Zeit	Scala	Belastung	Temp.
1 <sup>h</sup> 34' 0''	13,6	0 g	$t = + 1,0^{\circ}$
34 10	15,2	1000	
34 30	15,9	1000	
35 0	16,5	1000	
36 0	17,3	1000	
37 0	18,1	1000	
40 0	19,6	1000	
42 0	20,5	1000	
2 42 0	32,6	1000	$t = 0,0^{\circ}$
4 48 0	44,8	1000	$t = - 0,2$
43 15	43,1	0	
44 15	41,9	0	
47 15	41,0	0	
52 0	40,0	0	

Der hieraus berechnete Coefficient der inneren Reibung nimmt fast logarithmisch von  $\mu = 1,2 \cdot 10^{10}$  für die ersten 20'' bis auf  $\mu = 2,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1}$  für 2 Stunden zu. Allerdings änderte sich während des Versuches die Temperatur um etwas mehr als  $1^\circ \text{ C}$ . Aber auch bei steigenden Temperaturen ergab sich die Veränderung von  $\mu$  in ähnlichen Beträgen.

Unmittelbar nach dem Fortnehmen der Belastung tritt ein Zurückschnellen des deformirten Eises um einen Betrag ein, der meist etwas kleiner ist, als der der elastischen Anfangsbiegung. Im vorliegenden Falle war diese erste Ausweichung 1,3 Sct. (entsprechend 0,09 mm in Wirklichkeit) gegen jene von 1,5 Sct. (entsprechend 0,10 mm). Nach diesem Zurückschnellen beginnt die elastische Nachwirkung; sie ist zuerst stark und wird dann immer schwächer; nur wenn die ursprüngliche Deformation klein war, wird sie in messbarer Zeit fast vollständig aufgehoben. Grössere, durch langandauernden Zwang erzielte Formänderungen sind bleibend, da die Abspannung nur einen kleinen Bruchteil rückgängig macht. Will man also mit Hülfe der elastischen Nachwirkung die Abspannungsdauer (Relaxationsdauer) nach der Maxwell'schen Definition bestimmen, d. h. die Zeit, in welcher die Deformation auf  $1/e$  ihres Betrages reducirt wird, so dürfen wohl nur kleine Durchbiegungen dabei benutzt werden. Wie ich mich vielfach überzeugte, ist der Verlauf der Abspannung stets derselbe, ob er bei geringen oder durch die nämliche Belastung hervorgerufenen grösseren Formänderungen verfolgt wird.

Im gegebenen Beispiele ist die Gesamtdurchbiegung in der ersten Minute 2,9 Sct.; der Gesamtrückgang bei Entlastung in der ersten Minute etwa 2,6 Sct. Für noch kleinere Zeitintervalle wird die Ungleichheit von Durchbiegung und Rückgang noch geringer. Demnach ist die Relaxationsdauer wohl auch nur wenige Secunden lang. Dasselbe Resultat ergiebt die Gegenüberstellung des Elasticitätsmoduls und des Coefficienten der inneren Reibung, die mit der Relaxationszeit  $T$  durch die Gleichung  $\mu = T \cdot E$  verbunden sind. Für den Eiskrystall ergiebt sich nämlich aus der elastischen Durchbiegung nach der bekannten Formel

$$E = \frac{P}{4 a^3 b} \cdot \frac{P}{s}$$

der Wert von  $E$  zu  $2,3 \cdot 10^{10}$  abs. Einh., woraus mit  $\mu = 1,2 \cdot 10^{10}$  abs. Einh. für  $T$  ungefähr  $2''$  folgt.

Werden die Biegungen durch *grosse* Kräfte hervorgerufen, sodass die Belastungsgrenze nahezu erreicht wird, dann ist der Zusammenhang zwischen Zeit und Deformation ein anderer; dann wächst die Geschwindigkeit, mit der die Eismoleculle aneinander vorbeigeschoben werden mit der Dauer des Zwanges, bis sie einen Höchstwert erreicht, bei welchem der Bruch des Probestückes eintritt. Ein gutes Beispiel dafür giebt ein Krystall, dessen Axe parallel  $l$  war und der die Abmessungen  $a = 1,0$ ,  $b = 1,2$ ,  $l = 2,9$  hatte. Die Durchbiegungen waren folgende:

	Zeit	Scala	Belastung	Temp.
25./II. 02	8 <sup>h</sup> 49 a.	6,4	0	-2°
	49	7,4	5000 g	
	54	9,65	5000	
	59	11,9	5000	
	9 04	16,9	5000	
	09	24,0	5000	
	14	33,25	5000	
	19	49,5	5000	
	19	48,6	0	
	20	48,1	0	
	23	47,9	0	-2°

Die daraus berechneten Werte der Verschiebungsgeschwindigkeit (pro Längeneinheit) und von  $\mu$  sind:

Zeit	$s$	$\mu$
8 <sup>h</sup> 49—8 <sup>h</sup> 54	0,000 034 cm/sec	$6 \cdot 10^{10}$ cm <sup>-1</sup> g sec <sup>-1</sup>
54—59	0,000 034 "	$6 \cdot 10^{10}$ "
59—9 04	0,000 075 "	$2,8 \cdot 10^{10}$ "
9 04—09	0,000 108 "	$1,9 \cdot 10^{10}$ "
09—14	0,000 140 "	$1,5 \cdot 10^{10}$ "
14—19	0,000 246 "	$0,8 \cdot 10^{10}$ "

$$\text{Biegemoment} \left( P \cdot \frac{l}{4ab} \right) = 6000 \text{ cm g pro cm}^2.$$

Die Verschiebungsgeschwindigkeit ändert sich also anfangs nur wenig, wächst aber später sehr rasch und ist zum Schlusse des Experimentes nahezu 0,2 mm pro Minute.

Bei Einwirkung von etwas geringeren Kräften zeigt sich anfangs ein langsames, späterhin rasches Wachsen der Deformation, sodass ein Uebergang vom einen Zustand, in welchem die Eismoleculle scheinbar sich an den Zwang gewöhnen, zu

dem anderen Zustande deutlich bemerkbar ist, in welchem die Widerstandsfähigkeit des inneren Gefüges gegen den Zwang rasch abnimmt.

Der Zusammenhang zwischen Deformationsgrösse und Zeit lässt sich also durch folgende drei Curven veranschaulichen, welche drei Beobachtungen an ziemlich gleich dimen-

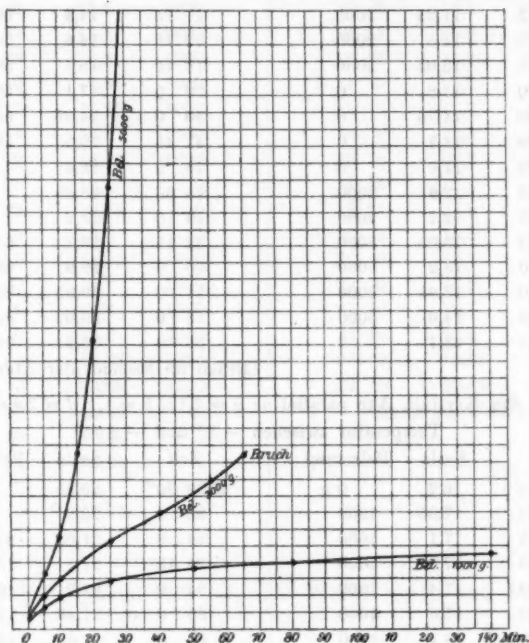


Fig. 1.

sionierten Krystallen entsprechen, bei denen die Biegung senkrecht zur optischen Axe erfolgte (vgl. Fig. 1).

Nachdem der bedeutende Einfluss, den die Dauer der Beanspruchung auf die Grösse des Coefficienten der inneren Reibung hat, festgestellt war, führte ich die folgenden drei Versuche aus, um eine Abhängigkeit des Wertes von  $\mu$  von der Grösse der Belastung einerseits und von der Richtung der Kraft gegen die Krystallaxe andererseits zu finden, wobei für die einzelnen Belastungen in nahezu gleichen Zeiträumen beobachtet wurde.

I. Ein Krystall, dessen Axe parallel  $l$ ;  $a = 1,1$ ,  $b = 1,4$ ,  $l = 4,2$  cm.

Temperatur zwischen  $-5^{\circ}$  und  $-4,7^{\circ}$ .

Zeit	Scala	Belastung	Zeit	Scala	Belastung
10 <sup>b</sup> 48' 5" a.	10,55	0	11 <sup>b</sup> 9' 15" a.	13,05	0 g
48 20	11,1	2000 g	10 0	13,05	0
48 35	11,15	2000	10 15	14,15	5000
49 5	11,2	2000	10 45	14,3	5000
50 5	11,25	2000	11 15	14,4	5000
52 5	11,5	2000	12 15	14,6	5000
57 5	12,05	2000	14 15	15,1	5000
57 20	11,8	0	20 0	17,1	5000
57 40	11,75	0	40 0	24,95	5000
58 20	11,7	0	47 45	29,5	5000
59 20	11,6	0	48 0	28,4	0
59 30	12,6	5000	48 30	28,25	0
59 50	12,7	5000	49 0	28,2	0
11 0 30	13,05	5000	49 15	29,4	6000
1 30	13,2	5000	50 0	29,9	6000
3 30	13,65	5000	51 0	30,95	6000
8 30	14,6	5000	53 0	33,0	6000
8 45	13,1	0	56 0	36,2	6000

(Bruch im Moment der Ablesung.)

II. Ein Krystall, Axe parallel  $a$ ;  $a = 1,15$ ,  $b = 1,1$ ,  $l = 7,9$  cm.

Temperatur zwischen  $-3^{\circ}$  und  $-2,6^{\circ}$ .

Zeit	Scala	Belastung	Zeit	Scala	Belastung
2 <sup>b</sup> 12' 0"	16,2	0 g	2 <sup>b</sup> 32' 30"	20,35	0 g
12 0	17,05	1000	33 0	20,3	0
12 15	17,1	1000	34 0	21,05	1500
12 30	17,25	1000	34 15	21,1	1500
13 0	17,4	1000	34 0	21,2	1500
14 0	17,6	1000	35 0	21,45	1500
16 0	18,1	1000	36 0	21,65	1500
21 0	19,2	1000	38 0	22,15	1500
21 20	19,1	0	43 0	23,05	1500
21 30	18,9	0	43 30	22,35	0
22 0	18,9	0	45 0	22,15	0
23 0	18,75	0	45 0	23,3	2000
23 0	19,6	1000	45 15	23,4	2000
23 30	19,7	1000	45 30	23,45	2000
24 0	19,85	1000	46 0	23,65	2000
25 0	20,05	1000	47 0	24,1	2000
27 0	20,35	1000	49 0	24,6	2000
32 0	20,9	1000	54 0	25,8	2000
32 15	20,4	0			

III. Ein Krystall, Axe parallel  $b$ ;  $a = 1,14$ ,  $b = 1,80$ ,  $l = 13,9$  cm.

Temperatur zwischen  $-2,6^{\circ}$  und  $-2,8^{\circ}$ .

Zeit	Scala	Belastung	Zeit	Scala	Belastung
3 <sup>h</sup> 45' 0"	12,0	0 g	4 <sup>h</sup> 10' 0"	14,05	0 g
45 0	13,0	1000	10 0	16,5	2000
45 15	13,1	1000	10 15	16,8	2000
45 30	13,2	1000	10 30	17,05	2000
46 0	13,35	1000	11 0	17,2	2000
47 0	13,55	1000	12 0	17,7	2000
49 0	13,8	1000	14 0	18,3	2000
54 0	14,15	1000	19 0	19,2	2000
54 15	13,5	0	19 15	17,4	0
54 30	13,35	0	19 30	17,1	0
55 0	13,2	0	20 0	16,9	0
55 15	14,95	1500	21 0	16,7	0
55 30	15,1	1500	23 0	16,5	0
56 0	15,4	1500	23 20	19,1	3000
57 0	15,6	1500	23 40	19,4	3000
59 0	16,05	1500	24 0	19,65	3000
4 4 0	16,65	1500	25 0	20,15	3000
4 4 20	15,55	0	(Bruch um 4 <sup>h</sup> 25' 5")		
4 4 40	15,45	0			
5 0	15,35	0			
6 0	15,1	0			
8 0	15,05	0			

Dabei ergaben sich folgende Werte von  $\mu$  und  $E$ :

1. Axe parallel  $l$ .

Belastung	2000	5000	6000 g
Biegemoment	1350	3400	4000 cmg
$\mu_{15''}$	$6,5 \cdot 10^{10}$	$10,5 \cdot 10^{10}$	$0,55 \cdot 10^{10}$
$\mu_{60''}$	$17,5 \cdot 10^{10}$	$11,5 \cdot 10^{10}$	$3,6 \cdot 10^{10}$
$\mu_{120''}$	$10,0 \cdot 10^{10}$	$13,0 \cdot 10^{10}$	$3,65 \cdot 10^{10}$
$\mu_{300''}$	$11,0 \cdot 11^{10}$	$16,0 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{10}$
$\mu_{1200''}$	—	$12,0 \cdot 10^{10}$	—
$E$	$5,4 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^9$ Mittel $6,6 \cdot 10^9$

2. Axe parallel *a*.

Belastung	1000	1500	2000 g
Bieugungsmoment	1600	2350	3100 cmg
$\mu_{15''}$	$7,5 \cdot 10^{10}$	$10,0 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{10}$
$\mu_{60''}$	$7,5 \cdot 10^{10}$	$11,0 \cdot 10^{10}$	$7,0 \cdot 10^{10}$
$\mu_{120''}$	$7,5 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^{10}$	$11,0 \cdot 10^{10}$
$\mu_{300''}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	$12,0 \cdot 10^{10}$	$12,0 \cdot 10^{10}$
<i>E</i>	$1,6 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$ Mittel $1,9 \cdot 10^{10}$

3. Axe parallel *b*.

Belastung	1000	1500	2000 g	3000 g
Bieugungsmoment	1500	2250	3000	4450 cmg
$\mu_{15''}$	$3,7 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{10}$	$11,0 \cdot 10^{10}$
$\mu_{60''}$	$8,0 \cdot 11^{10}$	$11,0 \cdot 10^{10}$	$6,0 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^{10}$
$\mu_{120''}$	$12,0 \cdot 10^{10}$	$10,0 \cdot 10^{10}$	$10,0 \cdot 10^{10}$	—
$\mu_{300''}$	$21,0 \cdot 10^{10}$	$19,0 \cdot 10^{10}$	$17,0 \cdot 10^{10}$	—
<i>E</i>	$8,5 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$ Mittel $3,3 \cdot 10^{10}$

Die drei Probestücke waren aus *einem* Krystall nebeneinander herausgeschnitten. Derselbe zeigte also für den Fall, dass die biegende Kraft in einer zur Hauptaxe senkrechten Ebene wirkte, wohl einen geringeren Wert von *E*, als wenn diese Kraft in Richtung der Axe, bez. in einer durch die Axe gehenden Ebene senkrecht zu derselben angriff. Die Werte des Elasticitätsmoduls verhalten sich wie 1:3:5. Dagegen fanden sich für den Coefficienten der inneren Reibung keine auffallenden Unterschiede. Man bemerkt für Bieugungsmomente, die kleiner sind als 3400 cmg pro cm<sup>2</sup> ein Wachsen von  $\mu$  mit der Dauer der Belastung, bei den grösseren eine langsame Abnahme. Bei Bieugungsmomenten von 4100 bez. 4450 cmg trat nach kurzer Zeit Bruch ein, wobei die kurz vor dem Bruche herrschenden Schiebungsgeschwindigkeiten im Falle III  $\epsilon = 0,0000095$  und im Falle I  $\epsilon = 0,000056$  cm/sec betrugen.

In einem weiteren Falle fand sich für einen Krystall, dessen Axe parallel *l* war und für den  $a = 0,67$ ,  $b = 1,2$  und  $l = 5,2$  cm gemessen wurden, bei einem Bieugungsmomente von 5700 cmg die maximale Schubgeschwindigkeit zu  $0,0000084$  cm/sec, mit welcher nach 6 Min. langer Dauer des Zwanges der Krystall zerbrach.

Für einen Krystall, dessen Axe  $\parallel b$  lag, und der  $a = 0,9$ ,



$b = 1,2$ ,  $l = 3,3$  cm hatte, trat bei einem Biegemomente von 5350 cmg nach 1 Stunde 50 Min. dauernder Belastung Bruch ein, nachdem die Schubgeschwindigkeit von  $\epsilon = 0,0000093$  cm/sec bei Beginn des Experimentes bis zu 0 nach 55 Min. abnahm, um dann bis zum Schlusse des Versuches wieder auf 0,00002 cm/sec zu wachsen. Der Bruch hatte sich durch Bildung eines kleinen Risses mit hörbarem Knistern angekündigt; vor dem wirklichen Zerbrechen wurde die Belastung fortgenommen. Der Krystall zeigte an der Auflagestelle des Gewichtsträgers eine Verbreiterung, die auf beiden Seitenflächen kegelförmig nach der unteren Grenzfläche hin abnahm. Das Material war also gequetscht worden und durch die Vergrößerung der Druckfläche (in der Richtung von  $b$ ) konnte eine Zeit lang die heftige Einwirkung der Zugkraft überwunden werden. Nach der Ablesung an der Scala hätte die Gesamtdurchbiegung des Krystalles etwas über 1 mm betragen müssen. In Wirklichkeit war die untere Grenzfläche nur um 0,5 mm durchgebogen; eine Einkerbung, die der Gewichtsträger gemacht hätte, konnte nicht beobachtet werden, und auch an den Auflagestellen wurde ein solches Ausweichen des Eises nicht wahrgenommen.

Einen ganz ähnlichen Fall der Quetschung erhielt ich bei einem Krystalle mit Axe parallel  $a$  ( $a = 1,0$ ,  $b = 1,15$ ,  $l = 2,8$ ), der vom 25./II. abends 5 Uhr 20 Min. bis zum 26. morgens 9 Uhr in der Mitte mit 7000 g belastet war und auch während der Nacht in seinem Verhalten beobachtet wurde. Nachdem die Belastung (Biegemoment 4250 cmg) eine halbe Stunde wirkte (Temp.  $-1,2^\circ$ ) konnte eine leichte Verbreiterung der Druckfläche festgestellt werden, welche nun allmählich fortschritt und auch eine kegelförmige Verstärkung auf der einen Seite des Eisstückes erzeugte, die schon in der Nacht (bei  $-4,3^\circ$ ) bis zur unteren Grenzfläche herabreichte. Morgens von 7<sup>h</sup> 13 bis 7<sup>h</sup> 51 war die Verschiebungsgeschwindigkeit (bei  $-6,5^\circ$ ) ganz gleichmässig und betrug  $\epsilon = 0,0000126$  cm/sec. Um 9<sup>h</sup> fand ich auf dem Boden die zwei Stücke, in welche der Krystall kurz zuvor zerbrochen war; durch Regelation konnte ich sie wieder vereinigen und danach abbilden. Fig. 2 zeigt den deformirten Krystall von unten gesehen. Die einseitige Verstärkung tritt deutlich hervor. Die Gesamtdurchbiegung nach unten betrug ca. 3 mm.

Die Bedingung für das Eintreten solcher Quetschungen ist, wie sich später herausstellte, dass der durch die biegende

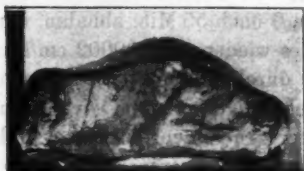


Fig. 2.

Kraft unter dem Gewichtsträger hervorgerufene Druck etwa die Hälfte der Druckfestigkeit des Eises ist. Die Druckfläche betrug in dem letzten Experimente  $57,5 \text{ mm}^2$ , die Belastung  $7000 \text{ g}$ , sodass also auf den  $\text{cm}^2$   $12,2 \text{ kg}$  drückten; im ersteren Falle war die Druckfläche

$60 \text{ mm}^2$ , die Belastung ebenfalls  $7000 \text{ g}$  und daher der Druck pro  $\text{cm}^2$   $11,7 \text{ kg}$  (Druckfestigkeit  $21\text{--}25 \text{ kg/cm}^2$ ).

Bei einem anderen Eisstücke ( $a = 1,3$ ;  $b = 1,1$ ;  $l = 3,3 \text{ cm}$ ), das in Richtung der Axe mit  $5000 \text{ g}$  belastet war, betrug die Durchbiegung nach  $75 \text{ Min.}$   $9 \text{ mm}$ ; Quetschung trat nicht ein. Das Biegemoment war  $2900 \text{ cmg}$  pro  $\text{cm}^2$ ; der Druck pro Flächeneinheit  $9,1 \text{ kg}$ . Die maximale Schubgeschwindigkeit, welche der Krystall  $20 \text{ Min.}$  lang ertrug, war  $0,00037 \text{ cm/sec}$ , also etwa  $0,24 \text{ mm}$  pro  $\text{Min.}$  Im Mittel für die  $75 \text{ Min.}$  war  $\epsilon = 0,07 \text{ mm}$  pro  $\text{Min.}$  Die zugehörigen Werte von  $\mu$  sind: im Mittel  $\mu = 1,45 \cdot 10^{10}$ ; niedrigster Betrag  $\mu = 4,4 \cdot 10^9$ .

Ein aus dem gleichen Krystall geschnittenes, ebenfalls in Richtung der Axe mit  $7000 \text{ g}$  belastetes Eisstück, dessen Ausmaasse  $a = 1,03$ ,  $b = 1,06$ ,  $l = 3,4 \text{ cm}$  waren, brach nach  $4 \text{ Min.}$  entzwei. Die Schubgeschwindigkeit erreichte dabei den Wert  $0,00032 \text{ cm/sec}$ ; das Biegemoment war  $5450 \text{ cmg}$ , die Belastung der Druckfläche  $13,2 \text{ kg/cm}^2$ .

Die folgende Tabelle enthält alle Ergebnisse, die ich erhielt, als ich mit bedeutenden Biegemomenten Eiskrystalle beanspruchte, um das Verhalten derselben nahe an der Bruchgrenze zu studiren. Die verwendeten Probestücke wurden aus wenig lufthaltigem Eise genommen und hatten keine mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren Risse; doch ist nicht ausgeschlossen, dass ganz kleine Risse vorhanden waren, welche den inneren Zusammenhang wesentlich verminderten und dadurch veranlassten, dass in mehreren Fällen bei verhältnissmässig geringer Beanspruchung schon nach kurzer Einwirkung Bruch eintrat. Am grössten sind die Verschiebungen

Richtung der Hauptaxe	Temp.	Ausmaasse			Maximales Biege- moment	Dauer der Ein- wirkung	Flächen- druck	Maximale Verschiebungs- geschwindigkeit	
		a	b	l					
a	-6,5° C.	1,0	1,15	2,8	4250 cmg/cm <sup>2</sup>	16 Std.	12,2 kg/cm <sup>2</sup>	0,0000126 cm/sec	Quetschung
a	0	1,3	1,1	3,3	2900 "	75 Min.	9,1 "	0,000375 "	Biegung 9 mm
a	-0,5	1,03	1,06	3,4	5450 "	4 "	13,2 "	0,000320 "	Bruch
a	-3	0,8	1,6	4,2	4900 "	36 "	7,5 "	0,000185 "	Biegung 4 mm
a	-2,6	1,15	1,10	7,9	3100 "	42 "	8,6 "	0,000067 "	Biegung 1 mm
b	-2,8	1,14	1,80	13,9	5050 "	8 "	3,3 "	0,0000095 "	Bruch
b	+3,0	0,9	1,2	5,6	8100 "	45 "	10,0 "	> 0,000068 "	Biegung 0,5 mm
b	-0,5	0,9	1,2	3,3	5700 "	110 "	11,7 "	0,000020 "	Quetschung
b	+1,0	1,0	1,4	2,5	4850 "	40 "	13,8 "	0,0000114 "	"
l	-5	1,1	1,4	4,2	4100 "	8 "	8,6 "	0,000056 "	Bruch
l	-2	0,67	1,20	5,2	5700 "	6 "	5,8 "	0,0000084 "	"
l	0	0,7	1,7	5,5	2850 "	90 "	2,3 "	0,0000120 "	"
l	-3,6	0,7	1,60	4,8	9100 "	210 "	10,6 "	0,0000042 "	"
l	-2	1,0	1,2	2,9	3000 "	34 "	8,3 "	0,000246 "	Biegung 3 mm

bei grossen Kräften, wenn dieselben in Richtung der Hauptaxe wirken; die geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten wurden erhalten, wenn die Axe senkrecht zur Kraftrichtung und senkrecht zur Länge der Probestücke war. Quetschungen wurden nur beobachtet, wenn die Hauptaxe  $\parallel a$  oder  $\parallel b$  war, dagegen nicht, wenn die Verschiebungen senkrecht zur Axe stattfanden. In allen Fällen zeigt sich, dass die grössten Verschiebungen nicht der stärksten Beanspruchung entsprechen, sondern bei Belastungen eintreten, die von der Bruchgrenze noch ziemlich weit ab liegen. Die Bruchgrenze selbst kann jedoch nicht annähernd genau angegeben werden, da die Unterschiede in der Tragfähigkeit der einzelnen Eisproben sehr bedeutend sind.

Die Verlängerungen, welche diese einzelnen Stücke erfahren, sind auch sehr verschieden und liegen zwischen 13,6 Proc. und geringen Bruchteilen von 1 pro mille. Die grösste Verlängerung pro Minute betrug 0,061 pro mille und wurde, wie die grösste Gesamtverlängerung, bei dem um 9 mm durchgebogenen Eisstücke beobachtet.

Die Plasticität des Eises zeigt also zwei voneinander abweichende Formen:

In Ebenen, die zur Krystallaxe senkrecht stehen, finden Verschiebungen statt, die man nach Mügge wohl als „Translationen“ bezeichnen darf; das Ausweichen des Materiales erfolgt nur in der Kraftrichtung.

In Ebenen, welche die Krystallaxe enthalten, finden auch seitliche Ausweichungen des gedrückten Eises statt, wie die hier erwähnten Quetschungen zeigen. Die von Bianconi 1871 und F. Pfaff 1875 beschriebenen Erscheinungen, bei denen das Eis um Steine und Metallstücke, die in dasselbe eingepresst wurden, wulstförmige Erhebungen bildete, gehören hierher, da bei diesen Versuchen die Druckkräfte wahrscheinlich in der Richtung der Axe wirkten.

Probestücke aus Körnereis ergaben Resultate, welche den bei den Krystallen gewonnenen im ganzen parallel gehen.

So fand ich für einen aus mehreren grossen Krystallen bestehenden Eisstab ( $a = 0,88$ ,  $b = 2,2$ ,  $l = 13,0$  cm) bei  $-1,2$  bis  $-1,8^\circ \text{C.}$ :

$$\mu_{60''} = 3,0 \cdot 10^{10}, \quad \mu_{120''} = 5,8 \cdot 10^{10}, \quad \mu_{600''} = 8,1 \cdot 10^{10}.$$

Ein Stab aus Körnereis, das in einer Blechform gefroren

war (wobei die Axen der Körner aussen senkrecht zur Blechwand, innen ganz unregelmässig gerichtet waren), hatte die Abmessungen  $a = 1,05$ ,  $b = 1,97$ ,  $l = 11,0$  cm. Bei  $-2,6^\circ$  und einem Biegemoment von 1330 cmg pro  $\text{cm}^2$  war:

$$\mu_{30''} = 2,7 \cdot 10^{10}, \quad \mu_{240''} = 7,1 \cdot 10^{10}, \quad \mu_{6300''} = 37 \cdot 10^{10}.$$

Aus einer dicken Eiskruste, mit der ein eiserner Brunnen-trog überzogen war, schnitt ich ein Stück von  $a = 1,05$ ,  $b = 1,55$ ,  $l = 10,0$ . Die Krystallkörner hatten etwa Haselnussgrösse und waren unregelmässig gelagert. Bei  $-0,4$  bis  $+0,2^\circ$  C. fand ich:

$$\mu_{15''} = 2,0 \cdot 10^{10}, \quad \mu_{60''} = 4,8 \cdot 10^{10}, \quad \mu_{120''} = 6,3 \cdot 10^{10},$$

$$\mu_{1500''} = 14 \cdot 10^{10} \text{ und } \mu_{6120''} = 20 \cdot 10^{10}$$

(Biegemoment 1550 cmg pro  $\text{cm}^2$ ).

Diese drei Proben ergaben also recht gut übereinstimmende Werte von  $\mu$ .

Da auf dem Grunde der Gletscher häufig eine mehrere Meter dicke Schicht von Eis vorhanden ist, das Grundmoränenmaterial, also feinen und groben Schutt eingebettet enthält und eine Art „Eiscement“ darstellt, so fertigte ich Probestücke an, bei denen Eisbruchstücke und grobkörniger Quarzsand zu nahezu gleichen Teilen gemengt und in eine kleine Blechform gebracht wurden. Durch kaltes Wasser wurden die Zwischenräume ausgefüllt und das ganze Gemenge in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Für ein Stück von  $a = 1,2$ ,  $b = 1,8$ ,  $l = 2,7$  cm erhielt ich mit 5000 g Belastung zwischen  $0^\circ$  und  $-0,5^\circ$ :

$$\mu_{30''} = 2,0 \cdot 10^{11}, \quad \mu_{60''} = 6,0 \cdot 10^{11}, \quad \mu_{120''} = 12,5 \cdot 10^{11},$$

$$\mu_{300''} = 60 \cdot 10^{11} \text{ und } \mu_{1500''} = 155 \cdot 10^{11}.$$

Ein zweites Stück mit  $a = 1,4$ ,  $b = 1,35$ ,  $l = 7,1$  ergab bei der gleichen Temperatur und 2000 g Belastung  $\mu_{30''} = 3,1 \cdot 10^{11}$ ,  $\mu_{300''} = 35 \cdot 10^{11}$ ; bei 5000 g Belastung war  $\mu_{30''} = 7 \cdot 10^{11}$ ,  $\mu_{120''} = 6,5 \cdot 10^{11}$ , es trat, nachdem die 5 kg gerade 4,5 Min. einwirkten, Bruch ein. Für dies Material war also der Coefficient der inneren Reibung unter sonst gleichen Bedingungen etwa 10 mal so gross, als für reines Eis.

Mit besonderem Interesse zog ich noch „geschichtetes Eis“ in den Kreis meiner Beobachtungen, da man gegenwärtig von einzelnen Seiten versucht, die Bewegung der Gletscher

als das Resultat von Differenzialverschiebungen zu erklären, welche an den Grenzflächen der Eisschichten auftreten, aus denen sich seiner Entstehung gemäss das Gletschereis zusammensetzt. Ich presste in einem Eisenrohr von 6 cm Weite unter Anwendung eines grossen Hebebaumes Schnee zusammen; darauf gab ich eine feine Schicht Staub, dann nassen Schnee, dann wieder trockenen Schnee etc. Jede der einzelnen Schichten wurde für sich gepresst und wieder mit feinem Staub bez. einer Rostlage bedeckt und dadurch von den folgenden unterschieden. Das Ganze gab bei Anwendung eines Druckes von etwa  $36 \text{ kg/cm}^2$  einen festen Eiscylinder, aus dem ich ein Probestück herausschnitt. Es hatte  $a = 1,23$ ,  $b = 2,17$ ,  $l = 8,3 \text{ cm}$  und gab bei  $-0,8$  bis  $-2^\circ \text{C}$ . und verschiedenen Belastungen folgende Werte von  $\mu$ :

Be- lastung	1000	2000	3000	5000	6000	7000	8000 g
$\mu_{15''}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$0,6 \cdot 10^{11}$	$0,8 \cdot 10^{11}$	$0,9 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$4,9 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$5,5 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$
$\mu_{300''}$	$5,3 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
$\mu_{6900''}$	—	$25 \cdot 10^{11}$	—	—	—	—	—
$\mu_{28000''}$	—	$120 \cdot 10^{11}$	—	—	—	—	—

Es fällt zunächst auf, dass bis zu Belastungen von 5000 g anfänglich der Wert von  $\mu$  wesentlich kleiner ist, als nach einiger Dauer der Zwangswirkung, während bei grösseren Anstrengungen  $\mu$  fast denselben Wert durchaus behält. Der Grund dafür ist der, dass bis zu 5000 g Belastung jedesmal vor der Vermehrung des Gewichtes erst die Abspannung verfolgt wurde, welche bei Fortnahme der Kraft eintrat. Von 5000 g an wurde dies unterlassen; es wurde das Zuggewicht ohne weiteres durch Hinzufügen neuer Lasten vergrössert und da zeigt sich in einigen Fällen unmittelbar nach dem Auflegen neuer Gewichte sogar eine Zunahme des Reibungscoefficienten, die dann bald wieder verschwindet und, da die Belastung schon ziemlich bedeutend ist, durch eine Abnahme desselben ersetzt wird.<sup>1)</sup> Nachdem 8000 g  $8\frac{1}{4}$  Min. eingewirkt hatten, wurde der Stab während der Nacht mit 2000 g

1) Die gleiche Beobachtung wurde auch bei Eiskrystallen gemacht.

belastet. Es trat zunächst eine Abspannung ein, dann erst kam die Wirkung der 2000 g allein zur Geltung; deshalb war auch die anfängliche Durchbiegung verhältnismässig klein und daher der Wert von  $\mu$  für 6900'' ziemlich gross. Bis zum folgenden Morgen ergab sich der Wert  $\mu$  für 28000''. Bei der Temperatur  $-6,8^{\circ}$  wurde zunächst wieder die Belastung auf 8000 g erhöht, dann auf 8700 und 9700. Die Ergebnisse für die verschiedenen Temperaturen weichen nur sehr wenig voneinander ab; besonders wenn man die, der Beanspruchung mit 8000 g vorhergehende verschiedenartige Anstrengung in beiden Fällen in Betracht zieht, findet man die Unterschiede gering.

Es war bei  $-6,8^{\circ}$  C.:

Belastung	8000	8700	9700 g
$\mu_{15''}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$0,8 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{300''}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{1800''}$	—	—	$2,2 \cdot 10^{11} (-4^{\circ})$
$\mu_{1320''}$	—	—	$2,2 \cdot 10^{11}$
$\mu_{5760''}$	—	—	$1,7 \cdot 10^{11} (-0,2^{\circ})$

Bei der Maximalbelastung von 9700 g findet sich also wie für Eiskristalle eine Abnahme des Reibungskoeffizienten mit der Dauer der Belastung. Das Probestück war schliesslich um 24 mm durchgebogen, ohne dass Bruch erfolgte. Die maximale Verschiebungsgeschwindigkeit war am Ende des Versuches 0,0004 cm/sec. Die biegende Kraft, welche in Richtung der Schichtflächen wirkte, brachte also keine Verschiebung längs dieser Flächen hervor, die grösser gewesen wäre, als die in den übrigen Teilen des Probestückes, das bei 9 kg Druck auf den cm<sup>2</sup> der gedrückten Eispartie ein Biegemoment von 7500 cmg pro cm<sup>2</sup> über  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang ertrug.

Da der Druck, unter dem der oben benutzte Eiscylinder entstand, ziemlich bedeutend war, so stellte ich einen zweiten her, bei welchem die Schichten dünner waren, aus Eisfragmenten, trockenem und feuchtem Schnee bestanden und durch Lagen von feinem Sand und (fast in der Mitte) durch eine Lage groben Sand, dessen bis zu 2 mm Durchmesser haltende Körner dicht bei einander lagen, getrennt waren. Der Druck



betrug ungefähr 20 kg/cm<sup>2</sup>. Ein Probestück von  $a = 1,28$ ,  $b = 1,85$ ,  $l = 5,9$  cm wurde mit 2000, 5000 und 7000 g bei  $+1,6^\circ$  C. belastet und gab für  $\mu$  die folgenden Werte:

Belastung	2000	5000	7000 g
$\mu_{80''}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{10}$
$\mu_{60''}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$0,6 \cdot 10^{11}$	$3,4 \cdot 10^{10}$
$\mu_{120''}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	—
$\mu_{300''}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	—

Nach 2 Min. langer Einwirkung der 7000 g trat Bruch ein an der Stelle, wo der grobe Sand eingebacken war. Die Verschiebungsgeschwindigkeit beim Bruch war  $s = 0,00006$  cm/sec, die Gesamtdurchbiegung in 20 Minuten 0,4 mm.

Ein anderes Stück desselben Presscylinders trug bei  $+1^\circ$  und  $a = 1,3$ ,  $b = 1,7$ ,  $l = 6,0$  cm in der Mitte 4000 g, brach aber, ebenfalls an der Stelle mit grobem Sand, bei Belastung mit 5000 g.

Das Ergebnis dieser Versuche mit geschichtetem Eise ist also: Nur wenn grober Sand die Schichten trennt, tritt längs der Trennungsfläche eine leichtere Verschiebbarkeit auf, als in benachbarten Partien. Feiner Sand und Staub beeinträchtigen die innere Reibung in dem Sinne einer Vergrösserung, denn während für reines Eis bei kurzer Zwangsauer  $\mu = 2,7 \cdot 10^{10}$  wird, ist für solch geschichtetes Eis  $\mu = 1,2 \cdot 10^{11}$ .

Für alle untersuchten Eisproben ist übereinstimmend gefunden worden:

1. Bei mässiger Belastung wächst der Coefficient der inneren Reibung mit der Dauer des Zwanges und zwar nach 5 Min. langer Dauer ungefähr proportional mit der Zeit, während für kürzere Dauer der Beanspruchung die Zunahme von  $\mu$  durch ein verwickelteres Gesetz geregelt erscheint.

2. Bei grossen Belastungen, die der Bruchgrenze nahe kommen, nimmt der Reibungscoefficient mit der Dauer des Zwanges ab.

Bezeichnet also  $s$  die in der Zeit  $t - t_1$  Sec. erzeugte Verschiebung und entsprechend  $ds/dt$  die Verschiebungsgeschwindigkeit, so gilt für mässige Belastungen

$$ds/dt = c/t,$$

demnach

$$s = c \cdot \int_{t_1}^t \frac{dt}{t} = c \cdot \log \frac{t}{t_1},$$



wobei  $c$  eine von der Belastung, den Abmessungen des Probestückes und von  $t_1$  abhängige Grösse ist.

Für grosse Belastungen wird in erster Annäherung (vgl. Fig. 1)

$$s = a + b \cdot t^2,$$

$a$  ist dabei die elastische Ausweichung und wie  $b$  durch die Belastung und Grössenverhältnisse des Eisstückes bestimmt. Eingehendere Untersuchungen, die ich vorläufig nicht durchführen konnte, liefern wahrscheinlich in der letzteren Gleichung für  $t$  einen Exponenten, der zwischen 1 und 2, aber näher an 2 liegt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Werte von  $\mu$  ist innerhalb des engen Intervalles von  $0^\circ$  bis zu  $-6,8^\circ$  nicht hervorgetreten.

Um zu entscheiden, ob ein öfteres Hin- und Herbiegen eines Eisenstückes eine leichtere Beweglichkeit in demselben herbeiführt, habe ich einen Krystall von  $a = 1,2$ ,  $b = 2,45$ ,  $l = 16$  cm bei Temperaturen zwischen  $+0,4$  und  $-4,6^\circ$  mehrmals in entgegengesetzten Richtungen mit 1000 g belastet. (Biegemoment 1360 cmg). Die Axe war parallel  $b$ . Ich fand:

	$\mu_{15''}$	$\mu_{60''}$	$\mu_{120''}$	$\mu_{300''}$	$\mu$	Temp.
L. Lage	$1,0 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{10}$	(3600'') $1,0 \cdot 10^{11}$	$0^\circ$
umgekehrt	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{10}$	(10800'') $1,0 \cdot 10^{11}$	$+0,4^\circ$
L. Lage	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	(50400'') $2,7 \cdot 10^{11}$	$\left. \begin{array}{l} -4,6^\circ \\ \text{bis} -1^\circ \end{array} \right\}$
umgekehrt	$0,9 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	$4,9 \cdot 10^{10}$	(9000'') $2,2 \cdot 10^{11}$	$\left. \begin{array}{l} -4,6^\circ \\ \text{bis} -3^\circ \end{array} \right\}$

Demnach glaube ich nicht annehmen zu dürfen, dass ein wiederholtes Hin- und Herbiegen die Verschiebbarkeit der Eis-moleculé erleichtert.

Die Bestimmung des Elasticitätsmoduls ist natürlich in erster Linie von der Genauigkeit abhängig, mit welcher die erste elastische Ausweichung der Eisstücke abgelesen werden kann. Da man ohne Gehilfen nicht in dem Augenblick, in welchem die Gewichte zu wirken beginnen, auch am Fernrohr ablesen kann, so wird bei grösseren Durchbiegungen, denen auch rasche bleibende Deformationen folgen, in der Regel ein

zu grosser Betrag an der Scala abgelesen; bei kleinen Biegungen aber fallen die Ablesefehler, die das Abschätzen von Millimetern auf der in Centimeter geteilten Scala verursacht, stark in's Gewicht. Dazu kommt, dass der Elasticitätsmodul aus den Beobachtungen auf zwei verschiedene Weisen berechnet werden kann. Die Eisstücke sind nämlich während der Versuche an die Holzstützen, auf denen sie liegen, angefroren. Man kann also ihre Befestigungsart so auffassen, als ob sie an beiden Enden eingeklemmt wären; dann ist der Elasticitätsmodul

$$E = \frac{1}{16} \cdot \frac{l^3}{a^3 b} \cdot \frac{P}{s}.$$

Weil aber die Berührung zwischen Eis und Holz fast nur längs einer Geraden stattfand und die obersten, fast immer um 1 cm von den Hölzchen entfernten Eispartien frei beweglich waren, so entschied ich mich für die andere Formel

$$E = \frac{1}{3} \cdot \frac{l^3}{a^3 b} \cdot \frac{P}{s},$$

die für den Fall gilt, dass die Stäbe an den beiden Enden frei aufliegen. Ich erhalte dann die folgenden Zahlen für  $E$ , die als „wahrscheinliche“ Werte aus den Beobachtungen an mehreren Probestücken anzusehen sind.

Temperatur	Lage der Hauptaxe	Zahl der Messungen	Elasticitätsmodul	
			cm-1 g sec-2	kg/cm²
0° bis -1°	$l$	38	(1,82 ± 0,1) · 10 <sup>10</sup>	18 200
-2 „ -5	$l$	7	(5,9 ± 0,5) · 10 <sup>9</sup>	5 900
0 „ -1	$b$	22	(3,83 ± 0,22) · 10 <sup>10</sup>	38 300
-1 „ -5	$b$	13	(4,18 ± 0,23) · 10 <sup>10</sup>	41 800
-1 „ -5	$a$	21	(2,54 ± 0,19) · 10 <sup>10</sup>	25 400
-1 „ -3	Grosse Körner	14	(2,85 ± 0,12) · 10 <sup>10</sup>	28 500
0 „ -3	Kleine Körner	15	(2,26 ± 0,16) · 10 <sup>10</sup>	22 600
-0,5°	Eis cement	3	(3,0 ± 0,5) · 10 <sup>10</sup>	30 000
-2°	{ Geschichtetes Eis (33 Atm.) }	4	(1,5 ± 0,2) · 10 <sup>10</sup>	15 000
0° bis -0,2°	{ Geschichtetes Eis (20 Atm.) }	2	(4,9 ± 0,4) · 10 <sup>9</sup>	4 900

Reusch fand mit Hilfe tönender Eisplatten den Elasticitätsmodul des Eises zu 23 632 kg/cm². Wahrscheinlich war bei seinen Experimenten die Hauptaxe senkrecht zur Plattenebene, also parallel  $a$  nach der hier gebrauchten Bezeichnungsweise;

der Wert  $25400 \text{ kg/cm}^2$  stimmt demnach befriedigend mit dem von Reusch überein.

Auch bei den Mittelwerten dieser Tabelle zeigt sich ein auffallender Unterschied für den Elasticitätsmodul je nach der Lage der Krystallaxe; auch hier ist, wie bei den früheren Angaben, der Modul für eine senkrecht zur Richtung der Hauptaxe wirkende Kraft am kleinsten, wenn die Axe gleichzeitig in Richtung der Verbindungslinie der Stützpunkte liegt; dagegen ergibt sich der grösste Wert für  $E$ , wenn die Axe zu dieser Verbindungslinie und auch zur Kraftrichtung senkrecht ist. Für eine in Richtung der Axe wirkende Kraft nimmt  $E$  einen mittleren Wert an. Als Mittelwert von je 20 Beobachtungen in den drei Richtungen ergibt sich  $E = (2,76 \pm 0,17) \cdot 10^{10}$ , was wohl als wahrscheinlicher Wert von  $E$  für beliebiges Eis angenommen werden kann, denn auch für Körnereis findet sich fast der gleiche Betrag.

Damit ein Vergleich zwischen dem Verhalten des Eises und dem von anderen, in gleicher Weise beanspruchten Materialien ermöglicht würde, habe ich gewalztes und gegossenes Zinn ebenfalls untersucht, indem ich Streifen dieses Metalles zwischen zwei um 6 cm voneinander entfernte Eisenplattenpaare fest einklemmte und in der Mitte belastete. Der Apparat war im übrigen derselbe, wie der für Eis. Es ergaben sich für ein Band aus gewalztem Zinn, das in dem zu untersuchenden Teile  $a = 0,10$ ,  $b = 1,20$ ,  $l = 6,00 \text{ cm}$  hatte, folgende Werte von  $\mu$ :

Belastung	500	1000	5000	9700	20900 g
$\mu_{15''}$	$3,3 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{11}$	—	$6,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$0,6 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$5,9 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{12}$	—
$\mu_{300''}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	—	—	(1980'') $3,2 \cdot 10^{12}$ (42200'') $6,0 \cdot 10^{12}$ (23100'') $4,2 \cdot 10^{12}$	—

Nach den Versuchen mit 500 und 1000 g wurde die Abspannung beobachtet, welche ganz denselben Verlauf wie für Eis nahm. Bei Neubelastung des Zinnbandes war jedesmal die Verschiebung anfänglich gross und nahm ziemlich schnell an Grösse ab. Die grösseren Belastungen wurden dadurch erzielt, dass eine beständige Vermehrung der Gewichte (ohne

dazwischen stattfindende Fortnahme der Belastung) vorgenommen wurde. Man beobachtet dieselbe Erscheinung wie beim Eis, nämlich dass bei wachsender Belastung zunächst eine Zunahme der inneren Reibung eintritt.

Ein zweites Band ( $a = 0,1$ ,  $b = 0,9$ ,  $l = 6$  cm) aus demselben Stücke gewalzten Zinns lieferte folgende Zahlenreihe für  $\mu$  bei grossen Belastungen, die durch beständige Vermehrung der Gewichte (ohne dazwischen eintretende Abspannung) erzielt wurden.

Belastung	15000	17000	19000	20000	21000 g
$\mu_{90''}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$7,0 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	—	$6,5 \cdot 10^{11}$	$9,5 \cdot 10^{11}$	$10,5 \cdot 10^{11}$

Für gegossenes Zinn mit  $a = 0,17$ ,  $b = 0,70$ ,  $l = 6,0$  cm erhielt ich:

Belastung	1000	5000	7000	11500	13500	15500 g
$\mu_{90''}$	$5,5 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$7,0 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$9,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{12}$	$9,4 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$3,9 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
$\mu_{300''}$	—	$3,7 \cdot 10^{12}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$5,2 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	—
$\mu_{2400''}$	—	—	$1,6 \cdot 10^{13}$	—	—	—
$\mu_{11340''}$	—	—	$7,4 \cdot 10^{13}$	—	—	—

Die drei Probestücke von Zinn sind bei den angeführten Höchstbelastungen gerissen; erst ganz unmittelbar vor dem Zerreißen nahm die Verschiebung des Scalenbildes im Fernrohr grössere Geschwindigkeiten an, als vorher. Dieselben sind die directe Folge der beim Zerreißen eintretenden starken Längenänderung des Materiales. Bis auf das Verhalten bei grossen Belastungen ist der Verlauf der Deformation für Zinn und Eis fast derselbe. Auch für Zinn erhält man bei der Biegung anfangs eine starke Ausweichung, die bei der kurz nachher erfolgenden Abspannung fast vollständig verschwindet und angenähert dem Hooke'schen Gesetz folgt; (daraus fand ich den Elasticitätsmodul für gewalztes Zinn zu  $4,1 \cdot 10^{11}$  absoluten Einheiten oder  $4100 \text{ kg/mm}^2$ , für gegossenes Zinn  $E = 1,7 \cdot 10^{11}$  absoluten Einheiten oder  $1700 \text{ kg/mm}^2$ ), auch hier ist die nichtelastische Formänderung anfänglich gross und nimmt dann (rascher als bei Eis) ab.

Diese Uebereinstimmung lässt auch vermuten, dass die Analogie im Verhalten der zwei Materialien gegen deformirende Kräfte noch weiter geht, insbesondere, dass das Verhältnis zwischen Dilatation und Quercontraction für Eis einen ähnlichen Wert wie für Zinn und die anderen Metalle annimmt. Zur Bestimmung desselben wollte ich den Torsionsmodul des Eises ermitteln; doch verhinderte der Eintritt milder Witterung die Durchführung dieser Experimente ebenso, wie dadurch die genauere Untersuchung der bei den Biegungen und Quetschungen auftretenden Maassänderungen der Probestücke vereitelt wurde. Dafür konnte ich einige Versuche anschliessen, aus denen die Abhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit des Eises vom Druck für 0° C. gefunden wurde. Ein auf eine Länge von 25 cm cylindrisches, 6 cm weites, oben und unten offenes Eisenrohr, das durch einen conischen Anschluss (2 cm lang) auf eine Weite von 4,5 cm übergeführt ist, wurde unten verschlossen, mit luftfreiem Wasser zum grossen Teil gefüllt und dieses in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Ein eiserner Stempel, der im weiten Teile des Rohres, gut eingepasst, beweglich ist, wurde mit Hülfe eines grossen Hebels, an dessen langem Arme Gewichte bis zu 87½ kg angehängt werden konnten, fest auf das Eis gedrückt, sodass dieses nach Entfernung des Rohrverschlusses aus dem weiten Rohr allmählich in das engere befördert und zum Ausfliessen veranlasst wurde. Da die Ausflussmenge der Strecke proportional ist, um welche der Stempel in das Rohr einsinkt, brauchte nur diese mit Hülfe von Marken bestimmt zu werden.

Der ganze Apparat war ziemlich primitiv eingerichtet; insbesondere war das Verhältnis der Hebelarme nicht unveränderlich, da ein grosser Eisenbügel, der das Unterlagebrett des Pressrohres umfasste und dem Hebelarm als Widerlager und Drehpunkt diente, während des Sinkens des Stempels seine Lage etwas änderte. Da aber für jede einzelne Beobachtung das Verhältnis der Hebelarme eigens bestimmt wurde, so haftet den im Folgenden angegebenen Drucken wohl kaum ein Fehler von mehr als 2 Proc. an.

Während der Pressungen war das Eisenrohr mit reinem Schnee umgeben, dessen Temperaturen abgelesen wurden. Beim ersten Versuch erhielt ich folgendes Ergebnis:

Zeit	Druck kg/cm	Einsenkung des Stempels cm/sec	Temp.
17. II. 02 5 <sup>b</sup> 6 bis 5 <sup>b</sup> 21 p.	33,2	0,00356	0°
5 24 „ 5 30	47,3	0,0310	0
5 30 „ 5 36	34,3	0,00400	0
5 36 „ 5 41	36,5	0,00667	0
5 41 „ 5 46	38,9	0,0127	0
5 47 „ 5 49	48,6	0,0433	0
5 49 „ 5 52	50,8	0,0556	0
5 52 „ 5 55	52,5	0,0655	0

Die Ausflussgeschwindigkeit nimmt mit wachsendem Drucke sehr rasch zu. Die Gestalt der Curve, welche die Drucke als Abscissen die Ausflussgeschwindigkeiten als Ordinaten hat, ist dieselbe, wie diejenige der Linie, welche die von Hrn. G. Tammann<sup>1)</sup> für tiefere Temperaturen gewonnenen Werte liefern.

Ein zweiter Versuch, vom 19. Februar 1902, gab folgende Resultate:

Zeit	Druck kg/cm <sup>2</sup>	Einsenkung des Stempels cm/sec	Temp.
1 <sup>b</sup> 57 bis 2 <sup>b</sup> 34 p.	45,4	0,00009	− 0,8°
2 36 „ 3 12	44,0	0,00002	− 0,8
3 15 „ 3 42	76,0	0,000074	− 0,6
3 42 „ 3 49	82,5	0,000380	− 0,6
3 52 „ 4 35	48,6	0,000075	− 0,6
4 41 „ 4 49	66,7	0,00165	− 0,6
4 53 „ 4 58	48,2	0,00167	− 0,6
5 04 „ 5 14	39,3	0,00195	− 0,6
5 15 „ 5 24	32,8	0,000410	− 0,6
5 25 „ 5 29	48,0	0,00505	− 0,5
5 <sup>b</sup> 30 p. bis 20./II. 7 <sup>b</sup> 50 a.	2,3	0,000041	0
7 <sup>b</sup> 50 a. bis 10 <sup>b</sup> 50 a.	2,3	0,000060	0

Diese Tabelle zeigt, dass wenn das Fließen des Eises einmal durch hohen Druck eingeleitet ist, ein wesentlich geringerer Druck genügt, um die erzielte Ausflussgeschwindigkeit beizubehalten. Bei unveränderlichem Druck wächst also die Ausflussgeschwindigkeit mit der Zeit.

Dies bestätigt ein dritter Versuch, dem die folgende Zahlenreihe zukommt:

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 7. p. 198 f. 1902.

Zeit	Druck kg/cm <sup>2</sup>	Einsenkung des Stempels cm/sec	Temp.
9 <sup>h</sup> 30 a. bis 1 <sup>h</sup> 03 p.	28,6	0	0°
1 05 p. „ 1 10 p.	40,8	0,000 013	0
1 10 „ 1 30	40,8	0,000 016	0
1 33 „ 2 17	29,8	0,000 015	0
2 18 „ 2 33	41,2	0,000 222	0
2 33 „ 2 53	41,2	0,000 442	0
2 53 „ 3 03	41,2	0,000 588	0
3 09 „ 3 51	31,7	0,000 215	0
3 51 „ 4 01	31,7	0,000 434	0
4 03 „ 4 04	42,0	0,007 33	0
4 08 „ 4 09	42,0	0,007 17	0

Das Anwachsen der Ausflussgeschwindigkeit mit der Zeit entspricht ganz der starken Zunahme, welche die Deformation

eines durch eine grosse Kraft gebogenen Eiskrystalles mit der Dauer der Krafteinwirkung erfährt. Während jedoch die bei dieser Deformation im Eiskrystall auftretenden Umlagerungen nicht leicht zu verfolgen sind, kann an den Pressstücken sehr deutlich wahrgenommen werden, dass die durch den Gefrierprocess erzeugten, radial gerichteten Eiskrystalle während des Pressens zerbrechen und eine aus kleinen Körnern bestehende Eisbreccie liefern. Diese Umwandlung des Gefüges zeigt die Fig. 3, welche eine photographische Abbildung der Meridianebene des Pressstückes



Fig. 3.

graphische Abbildung der Meridianebene des Pressstückes der obigen dritten Versuchsreihe ist. Man sieht wie von der Stelle der Einschnürung an nicht nur in der Axe, sondern auch gegen die Mantelfläche des Eiskernes bloss feinkörniges Gefüge auftritt, während der nichtdeformirte Cylinder noch die radial gerichteten grossen Krystalle erkennen lässt.

Bei langsamen Durchwirkungen ist das Ausflusstück compact, ohne Risse und zeigt in einer zu seiner Axe senkrechten Bruchfläche an der Peripherie einen Ring von festerem Zusammenhang, als ihn das Innere des Eiskernes besitzt. Derselbe scheint mir die Zone abzugrenzen, in welcher während des Pressprocesses die stärksten Veränderungen im Gefüge der Eiskörner vorkommen. Bevorzugte Richtungen der Krystallaxen in diesem Ringe konnte ich ebensowenig feststellen, wie bevorzugte Ausdehnungen der Körner. Es tritt beim Pressen wahrscheinlich eine teilweise Schmelzung ein und die einzelnen Körner werden deshalb nicht in ähnlicher Weise deformirt, wie der ganze Eiscylinder. Erfolgt die Pressung mit grossen Drucken, so hat das Ausflusstück viel Risse, deren Ebenen fast senkrecht zur Axe stehen; das während des Pressens entstehende Schmelzwasser kann wegen des raschen Verlaufes des Druckvorganges nicht wieder gefrieren.

Damit die Deformation eintreten konnte, war ein gewisser Druck aufzuwenden, den ich den Deformationsdruck nennen will. Es ist leicht einzusehen, dass derselbe um so grösser sein muss, je kleiner der Ausflussquerschnitt im Verhältnis zum Einströmungsquerschnitt ist. Bei Experimenten, die ich im März 1901 mittels einer hydraulischen Presse in kleinerem Stile ausführte, musste ich, um messbare Ausflussmengen zu erhalten, Drucke von 345, 230 und 100 kg/cm<sup>2</sup> anwenden; die Querschnittsänderungen waren 9:1 bez. 6,3:1 bez. 3,1:1. Im vorliegenden Falle betrug die Querschnittsänderung 1,67:1 und der Deformationsdruck ungefähr 30 kg/cm<sup>2</sup>. Bei den Experimenten von Tammann war die Querschnittsänderung 14:1, der Deformationsdruck ungefähr 500 kg/cm<sup>2</sup>. Es ergibt sich also, dass dieser Druck der Querschnittsänderung annähernd proportional ist.

Was nun die Verwendbarkeit der hier mitgetheilten Beobachtungsergebnisse für die Erklärung der Erscheinungen bei den Gletschern anlangt, so ist dieselbe meines Erachtens nach zwei Richtungen vorhanden. Erstens wird der Coefficient der inneren Reibung bei solchen Gletschern, die wie der Hintereis-ferner eine langsame und für lange Zeiträume ziemlich gleichmässige Bewegung ausführen, viel grösser, als die hier ermittelten Zahlen anzunehmen sein. Da, wie die Experimente



ergeben, der Reibungscoefficient proportional der Dauer der Beanspruchung wächst, so würde unter der Annahme, dass eine Eisplatte, die senkrecht zur Gletscheraxe ist, ein Jahr lang unter dem Einflusse der nämlichen deformirenden Kräfte steht, der für geschichtetes Eis gefundene Wert  $\mu_{28000''} = 1,2 \cdot 10^{13}$  in  $1,3 \cdot 10^{16}$  übergehen und der für Eiscement bestimmte Wert  $\mu_{1500''} = 1,55 \cdot 10^{13}$  würde auf  $3,0 \cdot 10^{17}$  anwachsen. Mit Hülfe der beiden Zahlen könnte der Reibungscoefficient zwischen Eis und Fels in die Grenzen 0,2 und 4,8 eingeschlossen und damit der Wirklichkeit näher gerückt werden. Da der Wert von  $\mu$  wohl nicht genau proportional der Zeit, sondern langsamer als diese zunimmt, so dürften die für den langsam bewegten Gletscher geltenden Beträge von  $\mu$  als zwischen  $10^{16}$  und  $10^{17}$  gelegen angenommen werden.

Zweitens können die bei der Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeiten gewonnenen Erfahrungen zur Klarstellung des Mechanismus so ausserordentlicher Vorstösse verwendet werden, wie sie z. B. der Vernagtferner in periodischen Zwischenräumen ausführt. Der jüngste dieser Vorstösse vollzieht sich seit 1897 und wird genau durch Messungen der Eisgeschwindigkeiten etc. verfolgt. Von 1898—99 war die Geschwindigkeit in einem Profile 17 mal so gross, als an derselben Stelle von 1889—90; dabei war die Höhe der Gletscheroberfläche für beide Jahrgänge in diesem Querschnitte fast dieselbe. Das Eis hat, nachdem der Druck beim Uebergang aus der weiten Firnmulde in den engen Abflussgraben hinreichend gross war, um die notwendige Deformation herbeizuführen, unter der fortgesetzten Einwirkung dieses Druckes eine rasch bis zu 280 m/Jahr anwachsende Geschwindigkeit erhalten und diese behält es seit 1899 fast in demselben Betrage bei, trotzdem wegen der ins Thal hinausgeschobenen Eismassen der Druck im Firnbecken inzwischen abgenommen haben muss. Erst wenn der Druck bedeutend reducirt ist, wird sich die Geschwindigkeit der vorgeschobenen Gletscherzunge wieder wesentlich verringern und die turbulente Eisbewegung durch eine ruhige Strömung abgelöst werden.

Ansbach (Gymnasium), März 1902.

(Eingegangen 27. März 1902.)

**12. Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten;  
von E. Hagen und H. Rubens.**

(Erste Abhandlung.)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die vorliegende Untersuchung<sup>1)</sup> über die *Absorption* von Strahlen verschiedener Wellenlänge in dünnen Metallschichten steht in naher Beziehung zu unseren über das *Reflexionsvermögen* einiger Metalle handelnden Arbeiten.<sup>2)</sup> Sie wurde aus zwei Gründen unternommen. Einerseits kann nämlich die Untersuchung der Lichtabsorption in den Metallen eines der wichtigsten Mittel zur Prüfung der elektromagnetischen Lichttheorie Maxwell's liefern, denn nach dieser Hypothese wird die *Absorptionsconstante*<sup>3)</sup>  $a$  für unendlich lange Wellen *proportional dem elektrischen Leitungsvermögen* des betreffenden Metalles. Andererseits fordert die Theorie, dass das Reflexionsvermögen stark absorbirender Medien ausser von dem Brechungsexponenten auch von dem Absorptionsvermögen des Körpers für die betreffende Wellenlänge abhängen muss. Es war daher zu vermuten, dass sich zwischen den genannten Grössen bei der experimentellen Untersuchung gewisse Beziehungen ergeben würden, die es gestatten, über den Verlauf der Dispersion der Metalle, die bisher nur für *sichtbare* Strahlen bekannt war, auch für den *ultraroten* und *ultravioletten* Teil des Spectrums Schlüsse zu ziehen.

Zur Ermittlung der für die Grösse der Absorption charakteristischen Constanten haben wir, ebenso wie bei unseren Arbeiten über das Reflexionsvermögen der Metalle,

1) Eine kurze Mitteilung der Ergebnisse dieser Arbeit ist in den Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 4. p. 55. 1902 abgedruckt.

2) E. Hagen u. H. Rubens, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 143. 1898; Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 165. 1901; Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. p. 293. 1899 u. 22. p. 42. 1902; Ann. d. Phys. 1. p. 352. 1900 u. 8. p. 1. 1902.

3) Definition vgl. p. 433.

den directen Weg eingeschlagen, d. h. wir haben diese Grösse nicht aus dem Hauptazimut und dem Haupteinfallswinkel unter Benutzung einer metalloptischen Theorie berechnet, sondern unmittelbar durch Intensitätsmessungen bestimmt. Die letzteren wurden stets bei angenähert senkrechter Incidenz ausgeführt, sodass die Abhängigkeit der Absorptionsconstanten von dem Incidenzwinkel hierbei nicht in die Erscheinung tritt.

#### Definition der Grössen $a$ und $g$ .

Als „Absorptionsconstante“  $a$  soll der reciproke Wert derjenigen Weglänge, gemessen in  $\mu$ , verstanden werden, welche erforderlich ist, um den eindringenden Strahl auf  $\frac{1}{10}$  seiner ursprünglichen Intensität zu schwächen. Bezeichnet also  $d$  die Dicke einer Schicht (in  $\mu$  gemessen),  $J$  die eindringende,  $i$  die durchgelassene Intensität, so ist

$$\frac{i}{J} = 10^{-ad} \quad \text{und} \quad a = \frac{1}{d} \log \frac{J}{i}.$$

Die hier als Absorptionsconstante  $a$  bezeichnete Grösse nennt Bunsen den Extinctionscoefficienten. Wir haben diese Bezeichnung nicht beibehalten, da in der Metalloptik unter dem Extinctionscoefficienten nach dem Vorgang von Beer und Eisenlohr diejenige Grösse verstanden wird, welche aus der Constante  $a$  durch Multiplication mit  $\lambda/4\pi\mathfrak{M}$  ( $\mathfrak{M}$  gleich Modul des natürlichen Logarithmensystems) hervorgeht. Diese Grösse (von Wernicke mit dem Buchstaben  $g$ , von Voigt und seinen Schülern mit  $n\alpha$  bezeichnet) nennen wir in Uebereinstimmung mit den älteren Metalloptikern den „Extinctionscoefficienten“ und setzen demgemäss:

$$g = \frac{a\lambda}{4\pi\mathfrak{M}}.$$

#### Ältere Beobachtungen.

Directe Messungen der Absorptionsconstanten  $a$  liegen bisher nur in geringer Zahl vor. Der Grund hierfür ist zweifellos in der Schwierigkeit zu suchen, welche die Bestimmung der Schichtdicken und die Eliminirung des durch Reflexion bedingten Lichtverlustes bietet. Von den hier in Betracht kommenden Untersuchungen ist in erster Linie die vortreffliche

Arbeit von Hrn. Wernicke<sup>1)</sup> über die Bestimmung der Constanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber zu nennen. Hr. Wernicke ermittelte die Grössen  $a$  und  $g$  für durchsichtige Silberschichten, welche auf chemischem Wege auf Glasplatten niedergeschlagen waren, indem er mit Hülfe eines Vierordt'schen Doppelspaltes das Durchlässigkeitsverhältnis zweier verschieden dicker, auf derselben Platte niedergeschlagener Metallschichten photometrisch miteinander verglich. Nimmt man an, dass beide Schichten gleichviel reflectiren, und bezeichnet  $b$  das Intensitätsverhältnis der durch die beiden Spiegel hindurch gegangenen Strahlen,  $d_1$  und  $d_2$  die Dicken der beiden Schichten, so ist

$$a = \frac{1}{d_1 - d_2} \cdot \log b.$$

Die Dicke der Silberschichten bestimmte Hr. Wernicke durch Ueberführung derselben in Jodsilber und Beobachtung der Interferenzstreifen, welche im Spectrum des senkrecht von der Jodsilberschicht reflectirten Lichtes auftreten. Aus der Wellenlänge und der Ordnungszahl des Talbot'schen Streifens, sowie den in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> ermittelten Brechungsexponenten des Jodsilbers berechnete Hr. Wernicke dann zunächst die Dicke der Jodsilberschicht und aus dieser unter Benutzung des Dichteverhältnisses und des Atomgewichtes des Silbers und Jodsilbers die Dicke der ursprünglichen Silberschicht. Auf diese Weise hat Hr. Wernicke für fünf Spiegelpaare, deren Dickendifferenz zwischen 5 und 15  $\mu\mu$  variirte, die Grössen  $a$  und  $g$  für eine Reihe von Wellenlängen des sichtbaren Spectrums gemessen. Die Dicke seiner Silberspiegel selbst lag zwischen 70 und 110  $\mu\mu$ . Hr. Wernicke betont ausdrücklich, dass man hinsichtlich der für die Versuche zu benutzenden Spiegeldicken nicht unter einen gewissen Grenzwert gehen darf, da anderenfalls die Phasenänderung des Lichtes und das Reflexionsvermögen nicht den normalen, für dicke Spiegel gültigen Wert aufweisen. Die für die verschiedenen Paare von Silberspiegeln im sichtbaren Teil des Spectrums ermittelten Werte von  $a$  lagen zwischen 27,6 und 32,9. Innerhalb dieses Spectral-

1) W. Wernicke, Poggend. Ann. Ergbd. 8. p. 65. 1878.

2) W. Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 87. 1875.

gebietes erwies sich die Grösse  $a$  als von der Wellenlänge unabhängig.

Versuche zur Bestimmung der Lichtabsorption in dünnen Metallschichten sind ferner von den Herren W. Wien<sup>1)</sup> und W. Rathenau<sup>2)</sup> ausgeführt worden.

Hrn. Wien's Versuche beschränken sich auf bolometrische Absorptionsmessungen einzelner Silber-, Gold- und Platinschichten; die reflectirte Strahlung wurde durch besondere Versuche ermittelt, die Dicke der Schichten durch Wägung bestimmt. Als Strahlungsquelle diente die leuchtende oder nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners. Es ist infolge davon leider nicht möglich anzugeben, für welche Wellenlänge die von Hr. Wien erhaltenen Absorptionswerte gelten. Eine Vergleichung derselben mit den Ergebnissen anderer Beobachter und der Berechnung ist deshalb nicht möglich.

Die Rathenau'sche Arbeit geht insofern über die oben erwähnten Versuche des Hr. Wernicke hinaus, als er fünf Metalle, nämlich Gold, Silber, Platin, Eisen und Nickel in den Kreis seiner Beobachtung zog. Er benutzte dabei im wesentlichen die Wernicke'sche Methode der photometrischen Vergleichung der Lichtdurchlässigkeit von *Spiegelpaaren*, bestimmte jedoch die *Dickendifferenz* der Schichten nach einem von Hr. Otto Wiener<sup>3)</sup> angegebenen optischen Verfahren, welches die Gleichheit der Phasenänderung des an den beiden Schichten reflectirten Lichtes zur Voraussetzung hat. Ueber die Dicke der einzelnen Spiegel selbst macht Hr. Rathenau indessen keinerlei Angaben; auch ist, nach Hr. Wiener's Versuchen nur für Silber die geringste Dicke<sup>4)</sup> bekannt, von welcher ab die Phasenänderung des reflectirten Lichtes als constant angenommen werden darf. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die grossen Unterschiede, welche zwischen den Rathenau'schen Werten einerseits und den Wernicke'schen Resultaten, sowie den aus dem Haupteinfallswinkel und dem Hauptazimut theoretisch berechneten Zahlen andererseits bestehen, darauf zurückzuführen sind, dass Hr. Rathenau's

1) W. Wien, Wied. Ann. 35. p. 48. 1888.

2) W. Rathenau, Dissertation, Berlin 1889.

3) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 632. 1887.

4) O. Wiener, l. c. p. 669.

Versuche mit Schichtdicken angestellt worden sind, die noch *unterhalb* der zur Constanz der Phasenänderung erforderlichen geringsten Dicke lagen.

#### Methode.

Unsere, für die Metalle *Silber*, *Gold* und *Platin* durchgeführte Untersuchung unterscheidet sich von den vorstehenden in folgenden Punkten. Sie erstreckt sich ausser auf das *sichtbare*, auch auf das *ultraviolette* und *ultrarote* Spectrum und umfasst das Wellenlängengebiet 0,22—2,5  $\mu$ . Dies war dadurch ermöglicht, dass zur Messung der Strahlungsintensitäten eine lineare Thermosäule verwendet wurde, die wie bei der Versuchsanordnung für unsere letzte Arbeit<sup>1)</sup> an Stelle des Fadenkreuzes in dem Fernrohrocular des Spectrometers angebracht war. Bei den Versuchen wurde *nicht* das Durchlässigkeitsverhältnis von *Spiegelpaaren* ermittelt, wie dies Hr. Wernicke seiner Zeit gethan, sondern es wurde die Durchlässigkeit für jede *einzelne* Metallschicht und zwar zunächst ohne Rücksicht auf die durch Reflexion eingetretene Schwächung der auffallenden Strahlung für die verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Es genügte dazu die Beobachtung der Ausschläge unseres Thermomultiplikators, wenn die Metallschicht sich in dem Strahlengang befand, und wenn sie wieder daraus entfernt war.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnung und die Art der Eliminirung des von der Reflexion herrührenden Lichtverlustes soll weiter unten (p. 442) mitgeteilt werden.

#### Versuchsmaterial.

Bei weitem die meisten der für die Versuche verwendeten Silber-, Gold- und Platinschichten waren durch Kathodenzerstäubung erhalten. Vom Gold standen ausserdem Blätter echten Goldschaumes, vom Silber chemisch niedergeschlagene Spiegel zur Verfügung. Die verwendeten Schichtdicken waren sämtlich so gross, dass das Reflexionsvermögen in den Gebieten stärkerer Absorption bereits seinen grössten, für dicke Schichten gültigen Wert besass. Die Schichtdicken lagen

beim Gold zwischen	50	und	100	$\mu\mu$
„ Silber	40	„	140	„
„ Platin	20	„	90	„

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1. 1902.

Sämtliche Metallbeläge waren, um die Versuche auch auf ultraviolette Strahlen ausdehnen zu können, auf dünnen planparallelen Quarzplatten<sup>1)</sup> niedergeschlagen. Bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten geschah dies nach dem für derartige Zwecke besonders geeigneten Boas'schen<sup>2)</sup> „Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege“. Zur Zerstäubung diente dabei ein kräftiger Funken-inductor<sup>3)</sup> mit 20 mm langer eingeschalteter Funkenstrecke. Um jegliche Oxydation der Spiegel auszuschliessen und die während des Zerstäubungsverfahrens etwa noch aus den Elektroden austretenden, vorher absorbierten Gasmengen herauszuschaffen, wurde von Zeit zu Zeit ein wenig elektrolytischer Wasserstoff in den Zerstäubungsapparat eingelassen und dann wieder ausgepumpt. Der Druck, bei dem die Zerstäubungen vorgenommen wurden, betrug etwa 0,02 mm. Die Herstellung von Goldspiegeln durch Kathodenzerstäubung bot keine Schwierigkeit, hingegen ist es äusserst schwer, vollkommen oxydfreie Silber- und Platinschichten auf diese Weise zu erhalten. Bei den letzteren schadete dies insofern nichts, als sie leicht durch Erhitzen auf 300—400° in einer Wasserstoffatmosphäre reducirt werden konnten, während das bei Silberspiegeln nicht möglich ist. Die Angaben unserer vorliegenden Arbeit beziehen sich deshalb beim Silber nur auf chemisch niedergeschlagene Schichten. Dieselben waren in der Glasversilberei des Hrn. C. Bischoff in Berlin<sup>4)</sup> hergestellt und erschienen im durchfallenden Lichte schön blau, während die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Silberschichten blau mit einem Stich ins Violette waren.

#### Messung der Schichtdicke.

Während beim Gold und Platin die Dickenbestimmung nur durch Wägung der Quarzplatten vor und nach ihrer Belegung möglich ist, stehen bei dem Silber drei verschiedene Methoden der Dickenmessung zur Verfügung, nämlich erstens die durch Ermittlung des Gewichtes des metallischen Silber-

1) Dicke 1 mm, Durchmesser 50 mm.

2) H. Boas, D.R.P. 85435 vom 6. Februar 1895.

3) Funkenlänge in Luft 25 cm.

4) C. Bischoff, Berlin N., Tieckstr. 37.



belages, sodann die durch Wägung der Schicht, nachdem dieselbe Joddämpfen ausgesetzt und in Jodsilber umgewandelt worden ist, und drittens die optische, auf p. 434 bereits erwähnte Wernicke'sche Methode der Interferenzstreifen-Beobachtung.

Wendet man alle drei Methoden für ein und dieselbe Schicht an, so lässt sich durch Vergleichung der hieraus gewonnenen Resultate die wichtige Frage entscheiden, ob das chemisch niedergeschlagene und das durch Kathodenzerstäubung erhaltene Silber gleiche bez. normale Dichtigkeit haben. Bei der Dickenbestimmung durch Silberwägung sowohl wie durch Jodsilberwägung geht nämlich das spezifische Gewicht  $s$  des Silbers als Factor in den Ausdruck für die Dicke  $d$  ein. Ist  $f$  die Fläche der Quarzplatte in Quadratmillimetern, auf welche die Silberschicht niedergeschlagen ist,  $P$  das Gewicht des Silbers,  $Q$  dasjenige des Jodsilbers in Milligramm, so ist die Schichtdicke

$$d = \frac{P}{f \cdot s} \quad \text{bez.} \quad d = \frac{Q \cdot 107,7}{f \cdot s \cdot 234,2}.$$

Bei der optischen Dickenmessung nach Wernicke hingegen wird zur Ermittlung der Schichtdicke  $d$  ausser den bereits auf p. 434 erwähnten Grössen nur das *Verhältnis* der spezifischen Gewichte von Silber und Jodsilber gebraucht, und es liegt kein Grund vor etwa anzunehmen, dass dieses Verhältnis in dünnen Schichten ein anderes sein sollte, wie bei grösseren Schichtdicken.

Nach den drei genannten Methoden haben wir zehn Silberpiegel bezüglich ihrer Dicke untersucht. Fünf davon waren auf den Quarzplatten chemisch niedergeschlagen und fünf durch Kathodenzerstäubung erhalten. Bei diesen letzteren war der Niederschlag bedeutend gleichmässiger auf die ganze Oberfläche verteilt. Zwar erwiesen sich einige Schichten als schwach keilförmig; da jedoch zu der optischen Dickenbestimmung, ebenso wie zur Ermittlung des Absorptionsverhältnisses stets der mittelste Teil der Schichten benutzt wurde, kann diese Form der Ungleichmässigkeit auf das Endresultat nur von sehr sehr geringem Einfluss gewesen sein. — Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung dieser Versuchsergebnisse.



Tabelle 1.

Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Dicken von Silberschichten.

Herstellungsart	Silberschicht Nr.	Dicke der Schicht			Bemerkungen über die Schicht
		durch Silberwägung	durch Jodsilberwägung	durch optische Messung	
Chemisch niedergeschlagen	1	61,9 $\mu\mu$	61,5 $\mu\mu$	61,4 $\mu\mu$	Sehr gleichmässig
	2	75,0	75,0	79,0	In der Mitte etwas dicker
	3	90,1	88,2	88,7	Gleichmässig
	4	85,0	85,0	91,2	In der Mitte etwas dicker
	5	99,1	98,5	100,4	Gleichmässig
Kathodenzerstäubung	6	38,0	43,3	40,8	Sehr gleichmässig
	7	38,6	40,3	40,7	Schwach keilförmig
	8	77,1	85,4	82,0	Sehr gleichmässig
	9	126,5	127,6	133,6	Keilförmig
	10	144,0	142,7	140,0	"

Die Uebereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden für die gleiche Schicht erhaltenen Dicken beweist, dass das Silber bereits in durchsichtigen Schichten *normale* Dichtigkeit hat, und dass diese Eigenschaft nicht nur den chemisch niedergeschlagenen Schichten zukommt, sondern auch denjenigen, welche durch Kathodenzerstäubung erhalten wurden. In Uebereinstimmung mit Hrn. O. Wiener<sup>1)</sup> und im Gegensatz zu Hrn. Wernicke<sup>2)</sup> muss man deshalb die Structur des Metalles in den durch Zerstäubung hergestellten Schichten für ebenso normal und für optische Untersuchungen ebenso geeignet erachten, wie die durch chemischen Niederschlag erhaltenen.

Die Wägungen wurden mit einer Wage von Hugo Schickert's Nachfolger<sup>3)</sup> ausgeführt. Die einzelnen Wägungsfehler überschritten selten die Grösse 0,03 mg, was neben anderem wesentlich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass Quarz-

1) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 673. 1887.

2) W. Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 452. 1887.

3) Oskar Richter, Dresden A., Güterbahnhofstr. 8.

platten als Unterlage für die Metallschichten benutzt wurden. Wurde eine solche Platte wiederholt gewogen, so ergab sich, selbst wenn sie inzwischen zur Ablösung der darauf befindlichen Metallschicht mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt war, fast ausnahmslos Uebereinstimmung innerhalb der oben genannten Genauigkeitsgrenze, während man im gleichen Falle bei Glasplatten Abweichungen von mehr als 0,1 mg beobachtete.

#### Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Schichtdicke.

Für dünne Silberschichten hat Hr. Wiener die Abhängigkeit der Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion von der Schichtdicke bestimmt, er fand dieselbe abhängig von der Individualität des Spiegels und von der Wellenlänge der untersuchten Strahlung, sodass es schwierig ist, aus dem angegebenen Beobachtungsmaterial sichere Schlüsse zu ziehen bezüglich des Grenzwertes der Dicke, von welchem ab die Phasenänderung als constant anzusehen ist. Da ferner unseres Wissens Beobachtungen über die Aenderung des Reflexionsvermögens dünner Metallschichten mit der Schichtdicke von anderer Seite nicht vorliegen, so haben wir für eines der untersuchten Metalle derartige Versuche angestellt. Dieselben wurden nach der von uns früher beschriebenen optischen Methode ausgeführt. Wir wählten dazu Gold, und zwar aus mehreren Gründen. Erstens bedürfen die durch Kathodenzerstäubung hergestellten Goldschichten niemals eines nachträglichen Polirens, durch das besonders bei dünnen Schichten leicht eine Beschädigung derselben herbeigeführt werden kann. Zweitens ist Gold in dem sichtbaren Spectralgebiete, in welchem wir die Reflexionsbeobachtungen ausgeführt haben, das durchsichtigste von den drei untersuchten Metallen. Der Grenzwert der Dicke, von welchem an ein constantes Reflexionsvermögen eintritt, liegt deshalb bei Gold höher als bei Silber und Platin. Endlich zeigt Gold im sichtbaren Gebiete die grösste Verschiedenheit des Reflexionsvermögens, sodass eine Abhängigkeit der zur Erreichung der maximalen Reflexion erforderlichen Grenzdicke von der Wellenlänge hier deutlich hervortreten musste. In Tab. 2 sind unsere Resultate, welche an fünf mittels Kathodenzerstäubung auf gläsernen Hohlspiegeln nieder-

geschlagenen Goldschichten und für vier verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spectrums erhalten wurden, wiedergegeben.

Tabelle 2.

Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Dicke der spiegelnden Schicht.

Wellenlänge	Goldspiegel durch Kathodenzerstäubung erhalten					für massive Goldschichten früher gefunden
	Nr. 1 $d = 28,6$	Nr. 2 $d = 49,5$	Nr. 3 $d = 103$	Nr. 4 $d = 147$	Nr. 5 $d = 232 \mu\mu$	
$\lambda = 0,65 \mu$	60,3 %	85,7 %	89,4 %	89,6 %	88,4 %	88,9 %
0,60	52,4	79,7	84,7	84,2	83,6	84,4
0,55	40,0	66,9	72,2	70,8	71,1	74,0
0,50	30,4	45,4	47,4	47,1	45,8	47,0

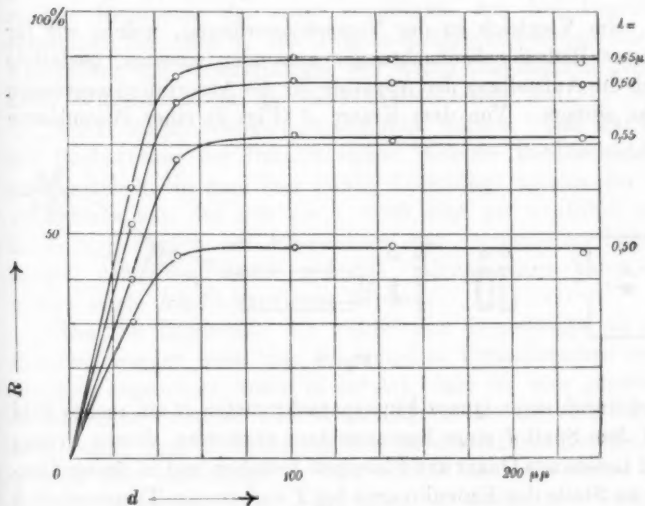


Fig. 1.

Abhängigkeit des Reflexionsvermögens des Goldes von der Dicke der Schicht.

Besser noch als die Zahlen der Tabelle lassen die Curven der Fig. 1 die Thatsache erkennen, dass das Reflexions-

vermögen von Gold für Schichtdicken von mehr als  $50\mu$  nicht wesentlich von dem maximalen Grenzwerte verschieden ist, und zwar gilt dieser Satz für alle vier Wellenlängen. Für das Platin wird der stärkeren Absorption wegen der Grenzwert des Reflexionsvermögens bereits bei einer weit geringeren Grenzdicke erreicht sein. Dasselbe gilt für das Silber im sichtbaren und ultraroten Spectrum, wogegen im ultravioletten Spectralgebiete das Silber dickere Schichten zur Erzielung des maximalen Reflexionsvermögens erfordert. Indessen ist in diesem Theile des Spectrums das Reflexionsvermögen des Silbers so gering, dass kein merklicher Fehler im Resultate mehr dadurch hervorgebracht werden kann, dass die für das Maximum des Reflexionsvermögens erforderliche Schichtdicke hier eventuell noch nicht vorhanden ist.

#### Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen.

Im Vergleich zu der Versuchsanordnung, welche wir für unsere Reflexionsbeobachtungen anwenden mussten, gestaltete sich die Aufstellung der Apparate für die Absorptionsmessungen sehr einfach. Von dem Krater *A* (Fig. 2) einer Bogenlampe

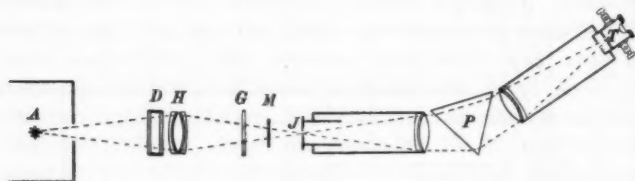


Fig. 2.

wird durch einen Quarz-Flussspatachromaten *H* ein reelles Bild auf dem Spalt *J* eines Spectrometers entworfen, dessen Prisma und Linsen aus Quarz und Flussspat bestehen und in dessen Ocular an Stelle des Fadenkreuzes bei *T* eine lineare Thermosäule<sup>1)</sup> eingesetzt ist, von der Zuleitungsdrähte zu einem gegen magnetische Störungen geschützten du Bois-Rubens'schen<sup>2)</sup> Panzer-

1) H. Rubens, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* 18. p. 65. 1898.

2) H. du Bois u. H. Rubens, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* 20. p. 65. 1900.

galvanometer geführt sind. In dem Strahlengange befand sich weiter zur Beseitigung des Einflusses der diffusen Strahlung grösserer Wellenlängen der in unserer letzten Arbeit beschriebene<sup>1)</sup> Schirm *G* mit drei Fenstern, von denen das oberste durch eine rote, das zweite durch eine farblose Glasscheibe und das unterste durch eine Quarzplatte bedeckt ist. Ausserdem war bei allen Versuchen mit Wellenlängen unterhalb  $1\mu$  ein mit Wasser gefüllter Quarztrog *D* eingeschaltet. Bei *M* befand sich die zu untersuchende Metallschicht, sie konnte mit Hilfe einer geeigneten, mit Anschlägen versehenen Schlittenführung nach Belieben in den Strahlengang eingeschaltet und aus demselben entfernt werden. Durch diese Vorrichtung wird erreicht, dass stets dieselbe Stelle der Metallschicht in den Strahlengang eingeführt und von den Strahlen durchdrungen werden kann. Die Beobachtungen erfolgten abwechselnd bei eingeschalteter und nicht eingeschalteter Metallschicht unter gleichzeitiger Benutzung des zuvor erwähnten, mit drei Fenstern versehenen Schirmes *G*. Der Thermomultiplicator konnte durch Anwendung von Nebenschlüssen und durch Einschaltung geeigneter Widerstände in die Galvanometerleitung auf  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{100}$  seiner Empfindlichkeit herabgesetzt werden. Das war bei der Beobachtung der Durchlässigkeit dickerer Metallschichten unentbehrlich, da man hier häufig Ausschläge miteinander zu vergleichen hat, die sich wie 1:1000 oder gar 1:10000 verhalten. Bezüglich der Einzelheiten der verwendeten Bogenlampe, der Thermosäule und des Galvanometers kann auf unsere letzte Arbeit verwiesen werden.

Um die Inconstanz der elektrischen Bogenlampe zu eliminieren, wurden auch hier die einzelnen Versuchsreihen symmetrisch angeordnet, meist in der Art, dass für eine gegebene Wellenlänge zunächst zwei Ausschläge  $\alpha$  der directen Strahlung, dann nach Einschaltung der zu untersuchenden Metallschicht fünf Ausschläge  $\beta$ , und endlich nach Entfernen der Schicht wiederum zwei Ausschläge  $\alpha$  beobachtet wurden. Hieraus wurde alsdann das Verhältnis  $p$  der Ausschläge  $\alpha$  und  $\beta$  und daraus  $\log p$  abgeleitet. Besitzt nun die untersuchte absorbirende Metallschicht eine so grosse Dicke, dass

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 7 u. 9. 1902.

das Reflexionsvermögen seinen oberen Grenzwert erreicht hat, so muss der Logarithmus von  $p$  eine *lineare* Function der Spiegeldicke werden. Ist nämlich  $J_0$  die Intensität der auffallenden Strahlung,  $J$  diejenige der in die Schicht eindringenden,  $i$  die der durchgelassenen Strahlung und  $R$  das Reflexionsvermögen des untersuchten Metalles für die betreffende Wellenlänge, so ist:

$$J_0(1 - R) = J.$$

Da nun weiter

$$p = \frac{i}{J_0} \quad \text{und} \quad a = \frac{1}{d} \log \frac{J}{i}$$

ist, so ergibt sich:

$$p = \frac{i}{J} (1 - R) \quad \text{und} \quad \log p = \log \frac{i}{J} + \log(1 - R)$$

$$\log p = -a d + \log(1 - R).$$

Hat man also für eine gegebene Wellenlänge das Auschlagsverhältnis  $p$  für eine Reihe von Schichtdicken ermittelt und trägt man in einem Coordinatensystem den  $\log p$  als Function der Dicke  $d$  auf, so müssen sämtliche Punkte auf einer Geraden liegen, falls die Schichtdicken  $d$  so gross sind, dass das Reflexionsvermögen als constant angesehen werden muss. Die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gegen die Axe der  $d$  ist dann, wie man ohne weiteres übersieht, gleich der gesuchten Absorptionsconstante  $a$ .

Wir haben für eine grosse Zahl von Wellenlängen, und zwar für jedes der von uns untersuchten Metalle, solche Curven gezeichnet und haben constatiren können, dass dieselben für grössere Schichtdicken *gerade* Linien sind. Es beweist dies, dass das Absorptionsgesetz auch für Metalle gilt. Aus der Neigungstangente dieser *logarithmischen Geraden* gegen die horizontale Axe der  $d$  kann man dann bei passend gewähltem Ordinatenverhältnis die Absorptionsconstante  $a$  unmittelbar durch Ausmessung erhalten.

In der Fig. 3 geben wir die Abbildungen von je zwei logarithmischen Geraden für Silber, Gold und Platin, wie sie, entsprechend der soeben erwähnten graphischen Methode, zur Bestimmung der Absorptionsconstanten  $a$  verwendet wurden.

In der Figur geben die Abscissen die Dicken  $d$  der verschiedenen Schichten an. Als Ordinaten sind die aus den Tab. 3—5 entnommenen Werte von  $\log J_0/i$  aufgetragen. Die Wellenlängen, für welche die dargestellten Curven gelten — ein Paar davon dem Ultrarot, das zweite den sichtbaren Strahlen, das dritte dem Ultraviolett angehörend — sind am

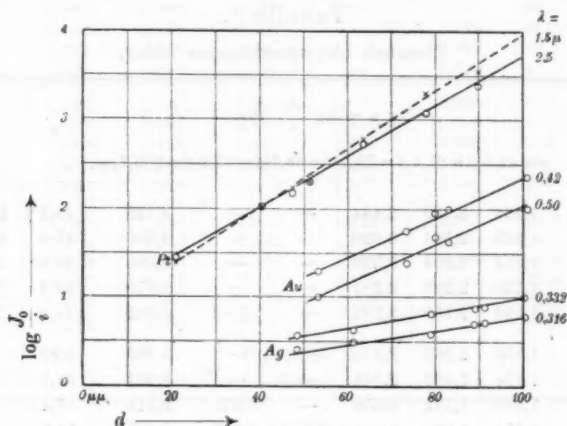


Fig. 3.

Rande der Figur vermerkt. Man erkennt, dass sich in allen Fällen eine gerade Linie mit grosser Annäherung durch die beobachteten Punkte legen lässt. Die Neigungstangente dieser Geraden gegen die Horizontale multiplicirt mit 50 ergibt die Absorptionsconstante  $a$  und lässt sich leicht bis auf etwa 2 Proc. daraus ermitteln.

#### Versuchsergebnisse.

Die folgenden Tab. 3, 4, 5 geben eine Zusammenstellung der Ergebnisse unserer Beobachtungen für eine Anzahl ultraroter, sichtbarer und ultravioletter Wellenlängen. Die Tabellen enthalten ausser den Dicken  $d$  der Schichten und dem  $\log p$  auch die Absorptionsconstanten  $a$ , wie sich dieselben aus den Grössen  $d$  und  $\log p$  für jede Wellenlänge durch Construction der logarithmischen Geraden ergeben. Aus

den Absorptionsconstanten  $a$  sind dann ferner die Extinctionscoefficienten

$$g = \frac{a \lambda}{4 \pi \mathfrak{M}}$$

berechnet und hinzugefügt.

Tabelle 3.

Chemisch niedergeschlagenes Silber.

$\lambda$	— $\log p = \log \frac{J_0}{i}$ für:						$a$	$g$
	$d=48,6$	$d=61,4$	$d=79,0$	$d=88,7$	$d=91,2$	$d=100,4 \mu\mu$		
1,5 $\mu$	1,936	2,530	3,444	—	—	4,125	45,2 <sup>1)</sup>	12,4
1,2	1,889	2,524	3,620	—	—	4,260	46,9	10,3
1,0	1,854	2,504	3,538	—	—	4,000	43,6	8,00
0,8	1,708	2,280	3,284	—	—	3,770	42,3	6,21
0,7	1,593	2,169	3,102	—	3,523	3,602	43,0	5,52
0,65	1,556	2,060	2,975	—	—	3,469	40,0	4,77
0,60	1,474	1,967	2,848	—	—	3,301	38,1	4,20
0,55	1,385	1,772	2,556	—	3,071	3,119	37,4	3,78
0,50	1,274	1,690	2,401	2,830	2,845	2,987	35,0	3,21
0,45	1,167	1,455	2,075	2,509	2,538	2,611	31,4	2,59
0,42	1,058	1,366	1,886	2,333	2,328	2,499	30,0	2,31
0,385	1,004	1,291	1,623	2,075	2,071	2,367	25,2	1,78
0,357	0,928	1,201	1,381	1,569	1,635	2,090	19,6	1,28
0,338	0,684	0,845	0,992	1,177	1,131	1,440	13,0	0,86
0,332	0,559	0,623	0,799	0,869	0,886	1,000	9,1	0,554
0,326	0,404	0,510	0,595	0,710	0,668	0,772	7,50	0,449
0,321	0,356	0,409	0,500	0,674	0,648	0,705	7,2	0,424
0,316	0,400	0,491	0,573	0,693	0,706	0,775	7,8	0,452
0,310	0,476	0,678	0,836	0,996	1,086	1,060	11,0	0,621
0,305	0,635	0,821	0,987	1,143	1,252	1,337	14,1	0,789
0,288	0,975	1,328	1,535	1,854	1,824	1,879	19,0	1,005
0,251	1,167	1,599	1,833	2,071	2,046	—	21,8	1,002
0,221	1,155	1,260	1,592	—	—	—	(16,6)	(0,68)

1) Die reciproken Werte von  $a$  sind die Weglängen, gemessen in  $\mu$ . (vgl. p. 433).



Tabelle 4.  
Gold.

$\lambda$	- $\log p = \log \frac{J_0}{i}$ für:					$\alpha$	$g$
	$d = 53,3$	$d = 73,2$	$d = 80,0^1)$	$d = 83,0$	$d = 101,1 \mu\mu$		
2,5 $\mu$	2,798	3,509	3,796	—	—	36,8 <sup>2)</sup>	16,9
2,0	2,545	3,409	3,638	—	—	42,0	15,4
1,5	2,194	3,131	3,509	—	3,796	41,0	11,8
1,2	1,996	2,896	3,357	—	3,569	40,2	8,85
1,0	1,830	2,644	3,194	—	3,398	37,6	6,90
0,8	1,777	2,540	2,932	2,836	2,996	35,4	5,19
0,7	1,636	2,256	2,658	2,812	2,765	32,2	4,13
0,65	1,519	2,139	2,415	2,695	2,695	30,0	3,58
0,60	1,401	1,860	2,223	2,380	2,548	26,4	2,91
0,55	1,176	1,616	1,839	1,932	2,285	23,0	2,32
0,50	0,996	1,386	1,686	1,625	2,032	22,6	2,07
0,45	1,179	1,553	1,845	1,818	2,164	21,0	1,73
0,42	1,292	1,757	1,959	1,996	2,356	22,4	1,72
0,385	1,382	1,851	2,101	2,170	2,510	25,8	1,82
0,357	1,401	1,943	2,133	2,292	2,514	26,4	1,73
0,326	1,542	2,041	—	—	—	25,0	1,51

 Tabelle 5.  
Platin.

$\lambda$	- $\log p = \log \frac{J_0}{i}$ für:							$\alpha$	$g$
	$d = 20,9$	$d = 40,5$	$d = 47,4$	$d = 51,5$	$d = 63,9$	$d = 78,0$	$d = 89,9 \mu\mu$		
2,5 $\mu$	1,443	2,031	2,178	2,301	2,726	3,080	3,386	28,4 <sup>2)</sup>	13,0
2,0	1,409	2,005	2,203	2,281	2,760	3,182	3,417	30,2	11,1
1,5	1,383	2,030	2,238	2,305	2,788	3,298	3,552	32,4	8,93
1,2	1,392	2,075	—	2,304	2,903	—	3,650	33,4	7,35
1,0	1,373	2,075	2,257	2,277	2,991	3,482	3,712	35,2	6,47
0,8	1,291	2,093	2,249	2,308	3,006	3,535	3,701	36,6	5,36
0,7	1,250	2,068	2,268	2,285	2,947	3,660	3,676	37,4	4,81
0,65	1,239	2,088	2,280	2,295	3,000	3,663	3,642	37,8	4,51
0,60	1,226	2,059	2,244	2,289	2,939	3,636	3,613	37,8	4,16
0,55	1,218	2,062	2,238	2,263	2,971	3,635	3,656	37,6	3,79
0,50	1,176	2,040	2,209	2,280	2,951	3,674	3,688	38,4	3,52
0,45	1,158	2,009	2,264	2,258	2,845	—	3,569	37,2	3,07
0,42	1,147	1,979	2,173	2,245	2,928	—	—	38,8	2,99
0,385	1,120	1,959	2,162	2,292	2,903	—	—	38,6	2,76
0,357	1,119	1,921	2,160	2,312	2,848	—	—	38,9	2,56
0,326	1,113	1,910	2,181	—	—	—	—	39,2	2,34

1) Die in dieser Columnne stehenden Zahlen sind die für Blattgold erhaltenen.

2) Vgl. Anm. 1 auf voriger Seite.

Da aus den Zahlen für  $\log p$  in diesen Tabellen nicht ohne weiteres ein Urteil über das Durchlässigkeitsverhältnis  $p$  selbst gewonnen werden kann, ist in den Figg. 4 und 5 der Verlauf der Grösse  $p$  für einige Metallschichten direct als Function der Wellenlänge  $\lambda$  dargestellt. Fig. 4 giebt ein Bild des Verlaufes der Durchlässigkeit  $i/J_0$  im sichtbaren und ultravioletten Spectrum für drei verschieden dicke Silberschichten ( $d = 48,6; 79$  und  $100,4 \mu\mu$ ). Ungemein scharf tritt in allen drei Curven der Durchlässigkeitsstreifen des Silbers im Ultraviolett hervor. Auch erweisen sich die Angaben der Herren Liveing und Dewar, nach welchen das Durchlässigkeitsbereich auf das Wellenlängenintervall von  $0,309$  bis  $0,325$  beschränkt sein soll, als ziemlich richtig. Für die Beurteilung unserer Methode ist die Schärfe, mit der sich hier benachbarte Gebiete grosser Durchlässigkeit und starker Absorption voneinander abheben, von grosser Bedeutung. Sie bildet ein wichtiges Kriterium für die Reinheit unseres Spectrums.

Dass das Maximum der Durchlässigkeit mit dem von uns früher beobachteten Minimum der Reflexion genau zusammenfällt, bedarf kaum der Erwähnung, dagegen ist hervorzuheben, dass die bei  $\lambda = 0,221 \mu$  beobachtete Durchlässigkeit etwas grösser ist wie bei  $\lambda = 0,251 \mu$ , sodass die Durchlässigkeit des Silbers unterhalb  $\lambda = 0,251 \mu$  wieder zuzunehmen scheint.

In Fig. 5 ist die Grösse  $p$  für drei nahezu gleich dicke Schichten ( $d = 79-80 \mu\mu$ ) von Silber, Gold und Platin in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergegeben in dem Spectralbereich  $\lambda = 0,221$  bis  $\lambda = 0,7 \mu$ . Ausserordentlich deutlich tritt der verschiedene Charakter der einzelnen Metalle hervor. *Platin* erweist sich als sehr stark und nahezu für alle Wellenlängen gleichmässig absorbirend und zwar zeigt es eine nur geringe Zunahme der Durchlässigkeit mit wachsender Wellenlänge. *Gold* ist im sichtbaren Spectrum das bei weitem durchlässigste der Metalle und hat zwischen  $\lambda = 0,50$  und  $\lambda = 0,55 \mu$ , ein deutlich ausgeprägtes Durchlässigkeitsmaximum. *Silber* endlich zeigt das bereits in Fig. 4 charakterisirte Verhalten und ist für die betrachtete Spiegeldicke bei  $\lambda = 0,321 \mu$  ca. 1200 mal durchlässiger als Platin.

Die Curven der Figg. 4 und 5 geben indessen insofern kein ganz reines Bild von der Durchlässigkeit der Metalle,

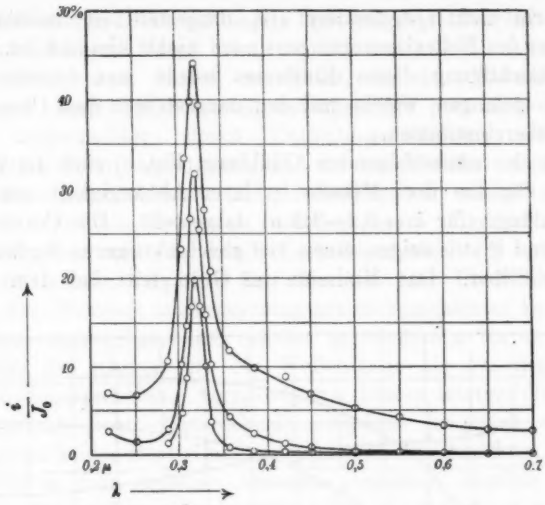


Fig. 4: Durchlässigkeit  $\frac{i}{J_0}$  für Silber von 48,6, 79 u. 100,4  $\mu$ m Dicke.

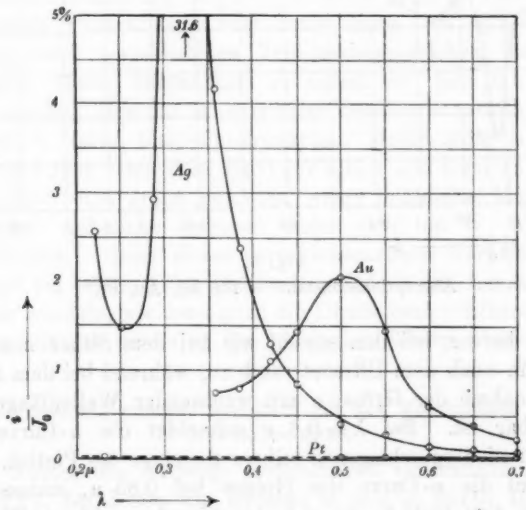


Fig. 5: Durchlässigkeit  $\frac{i}{J_0}$  für Ag, Au, Pt bei gleicher Dicke (80  $\mu$ m).

als darin nicht  $i/J$ , sondern  $i/J_0$  dargestellt ist, mithin der Einfluss des Reflexionsvermögens noch nicht eliminirt ist. Bei Berücksichtigung dieses Einflusses würde man indessen zu Curven gelangen, welche mit den dargestellten dem Charakter nach übereinstimmen.

In der nächstfolgenden Abbildung (Fig. 6) sind die Werte von  $a$  für die drei Metalle in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge (für  $\lambda = 0,2-1,5 \mu$ ) dargestellt. Die Curven für Gold und Platin zeigen einen viel gleichmässigeren Verlauf als die für Silber. Das Minimum im Grün tritt bei dem Gold

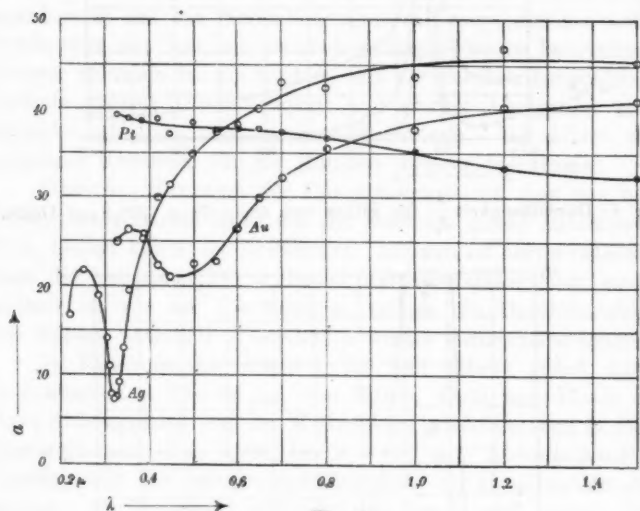


Fig. 6.

Absorptionsconstante  $a$  für Ag, Au, Pt.

deutlich hervor, bei ihm sowohl wie bei dem Silber nimmt  $a$  vom Grün nach dem Ultrarot rasch zu, während bei dem Platin eine Abnahme der Grösse  $a$  mit wachsender Wellenlänge unverkennbar ist. Bei  $\lambda = 0,6 \mu$  schneidet die  $a$ -Curve des chemisch niedergeschlagenen Silbers diejenige des Platins, dasselbe thut die  $a$ -Curve des Goldes bei  $0,85 \mu$ , sodass das Platin in dem Gebiete der grössten hier betrachteten Wellenlängen als das durchlässigste Metall erscheint, während es im

Ultraviolett und im sichtbaren Spectralgebiet das bei weitem undurchlässigste Metall ist.

Wir haben darauf verzichtet, in den Tabellen und Figuren auch die Beobachtungsergebnisse von sechs gleichfalls untersuchten, durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Silberschichten mitzuteilen, da wir nicht sicher sind, dass sie ganz oxydfrei waren. Indes wollen wir wenigstens kurz die Unterschiede erwähnen, welche unsere chemisch niedergeschlagenen und die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Silberschichten zeigten. Das Minimum im Ultraviolett war bei den chemisch niedergeschlagenen Silberschichten bedeutend stärker ausgeprägt, auch wächst die Grösse  $a$  im sichtbaren Gebiet viel stärker mit der Wellenlänge als bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten. Dieser letztere Gegensatz entspricht einem Unterschiede zwischen den nach den erwähnten beiden Herstellungsarten gewonnenen Schichten, welcher bereits in dem äusseren Aussehen derselben deutlich hervortritt. Wie schon oben erwähnt, sind die Schichten in beiden Fällen im durchgehenden Lichte blau, jedoch zeigen die durch Kathodenzerstäubung hergestellten einen Stich ins Grauviolette. Derartige Unterschiede sind auch schon bei Silberbelägen, welche nach verschiedenen Versilberungsverfahren hergestellt wurden, häufig beobachtet, so zuerst von Hrn. Quincke<sup>1)</sup>, der angiebt, dass das Martin'sche Versilberungsverfahren das Silber in einer blau-durchsichtigen Modification abscheide, während man nach dem Böttger'schen und Petitjean'schen Verfahren eine graue bez. nur wenig bläuliche Modification erhalte. Aehnliche Angaben finden sich bei W. Wien und O. Wiener. Trotz dieses verschiedenartigen Verhaltens kann es sich bei beiden Silbermodificationen doch um chemisch reines Silber handeln, wie denn auch die Dichte beider Silberschichtenarten mit der normalen des compacten Silbers übereinstimmt.

Vergleichung unserer Resultate mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Ausser den eingangs besprochenen Untersuchungen Wernicke's, bei denen die Grössen  $a$  und  $g$  durch Intensitäts-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 56. 1866.

vergleichung des eindringenden und durchgegangenen Lichtes ermittelt wurden, können auch die metalloptischen Untersuchungen von Jamin, sowie des Hrn. Quincke und Hrn. Drude zum Vergleich mit den unsrigen herangezogen werden. In jenen Arbeiten sind Messungen des Hauptazimuts und Haupteinfallswinkels der verschiedenen Metalle für spectral zerlegtes Licht enthalten, aus welchen man die Extinctionscoefficienten nach einer der metalloptischen Theorien berechnen kann. Die verschiedenen Theorien führen übrigens, worauf schon Hr. Wernicke hingewiesen hat, zu nahezu identischen Resultaten. Die so erhaltenen Werte von  $g$  sind für Silber in der Tab. 6 mit denen von Hrn. Wernicke und uns zusammengestellt.

Tabelle 6.

Extinctionscoefficienten des Silbers.

$\lambda$	$g$ berechnet			$g$ beobachtet	
	Jamin	Quincke	Drude	Wernicke	H. u. R. chemisch nieder- geschlagen
0,656 $\mu$ (C)	3,5	3,4	—	3,57	4,84
0,630	—	—	4,04	—	4,54
0,589 (D)	2,8	2,9	3,67	3,26	4,12
0,527 (E)	2,6	2,5	—	2,94	3,49
0,486 (F)	2,3	2,2	—	2,71	3,01
0,429 (G)	2,1	1,8	—	2,40	2,41

Tab. 7 giebt eine analoge Gegenüberstellung der von Hrn. Quincke und Hrn. Drude für Gold und Platin berechneten und von uns experimentell gefundenen Werte von  $g$ . Unsere in der letzten Columnne angegebenen Resultate zeigen eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit den Drude'schen Zahlen. Die bestehenden Unterschiede lassen sich durch die Verschiedenheit des Materiales in ungezwungener Weise erklären.

Tabelle 7.

Extinctionscoefficienten des Goldes und Platins.

$\lambda$	Gold			Platin		
	$g$ ber.		$g$ beob.	$g$ ber.		$g$ beob.
	Quincke	Drude	H. u. R.	Quincke	Drude	H. u. R.
0,656 $\mu$ (C)	2,9	—	3,69	4,2	—	4,58
0,630	—	3,20	3,31	—	4,54	4,37
0,589 (D)	2,5	2,82	2,82	3,7	4,26	4,08
0,527 (E)	1,8	—	2,20	3,3	—	3,66
0,486 (F)	1,4	—	1,96	3,1	—	3,39
0,429 (G)	1,3	—	1,72	2,9	—	3,02

Aus den in unseren früheren Arbeiten angegebenen Werten für das Reflexionsvermögen  $R$  und den hier gegebenen Extinctionscoefficienten  $g$  für gleiches  $\lambda$  kann mit Hülfe der Formel

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^2 - (g^2 + 1)}$$

der Brechungsexponent  $n$  der Metalle für die betreffenden Wellenlängen berechnet werden. Eine derartige Berechnung wird indes stets mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sein, da schon kleine Fehler in der Bestimmung des Reflexionsvermögens grosse Fehler bei der Berechnung des Brechungsexponenten zur Folge haben müssen. So ereignet es sich in einigen Fällen (im ultravioletten Spectralgebiete bei dem Platin und Gold), dass die Grösse  $(g^2 + 1)$  den Wert von  $(1 + R/1 - R)^2$  übersteigt, was einen imaginären Wert von  $n$  zur Folge haben würde. Wahrscheinlich ist bei diesen Wellenlängen das Reflexionsvermögen etwas zu klein gemessen, was im Ultraviolett leicht eintreten kann, da hier etwaige Fehler in der Politur einen erheblicheren Einfluss auf das Resultat haben als in dem Gebiet grösserer Wellenlänge. Immerhin ist von Interesse, dass die obige Formel in Uebereinstimmung mit den bisher vorliegenden Messungen von Kundt<sup>1)</sup>, Quincke, Drude u. a. für Silber Werte von  $n$  liefert, welche von 0,63

1) A. Kundt, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. p. 255. 1888.

für Ultrarot ( $\lambda = 1,5 \mu$ ) und 0,4 im Rot allmählich bis auf 0,22 im Blau sinken, im Ultraviolett bei  $0,357 \mu$  ein Minimum von 0,2 erreichen, also bis hierher anomale Dispersion zeigen, um dann rasch bis 3,50 für  $\lambda = 0,251 \mu$  wieder anzusteigen.

Bei Gold giebt die Berechnung mittels der obigen Formel in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben im sichtbaren Spectralgebiet starke normale Dispersion; der Brechungsexponent wächst von 0,37 bei  $\lambda = 0,700 \mu$  stetig bis auf 1,63 bei  $\lambda = 0,450 \mu$  an. Im Ultraviolett und im Ultrarot ist die Dispersion gering, im Ultrarot aber deutlich anomal,  $n$  steigt hier mit wachsender Wellenlänge von 0,37 bei  $0,8 \mu$  auf 0,88 bei  $1,500 \mu$ .

Platin endlich giebt sehr hohe Brechungsexponenten und starke anomale Dispersion. Von  $\lambda = 0,45$  bis  $\lambda = 0,7 \mu$  wächst der Brechungsexponent von 2,1 stetig auf 3,1 und erreicht im Ultrarot bei  $\lambda = 1,200 \mu$  den grössten Wert 4,5.

Ein Vergleich unserer Resultate mit den Forderungen der Maxwell'schen Theorie kann zunächst noch nicht gegeben werden, da die Zahl der untersuchten Metalle noch zu gering und das Spectralgebiet, auf welches sich unsere Beobachtungen erstrecken, nicht weit genug nach der Seite der langen Wellen ausgedehnt ist. Es kann daher die aus p. 450 hervorgehende Thatsache, dass im Ultrarot die Reihenfolge der Absorptionsconstanten  $a$  für die Metalle dieselbe ist, wie diejenige des elektrischen Leitungsvermögens, noch auf einem Zufall beruhen. Sollte indessen dieses Resultat mit der Maxwell'schen Theorie im Zusammenhange stehen, so müsste dasselbe mit wachsenden Wellenlängen schärfer hervortreten; ausserdem würde dann bezüglich der Grösse  $a$  eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur in dem Gebiete langer Wellen zu erwarten sein, wie sie bei dem elektrischen Leitungsvermögen der Metalle besteht. Wir gedenken deshalb unsere Versuche nach dieser Richtung hin unter Benutzung sehr langer Wellen fortzusetzen.

(Eingegangen 10. April 1902.)



### 13. *Ein neues Geradsichtprisma und ein neues Flüssigkeitsprisma;* *von Wilhelm Volkmann.*

Die üblichen Geradsichtprismen bestehen aus einer Anzahl miteinander verkitteter dreiseitiger Prismen, deren Wirkung abwechselnd entgegengesetzt ist. Diese beiden Reihen von Prismen sind aus zwei in optischer Beziehung recht verschiedenen Glassorten hergestellt mit solchen Winkeln, dass der Lichtstrahl schliesslich in der ursprünglichen Richtung austritt. Dank der grossen Verschiedenheit der Glassorten bleibt hierbei eine nicht unbeträchtliche Farbenzerstreuung übrig, das erstrebte Ziel wird also erreicht, aber auf eine immerhin umständliche Weise. Einfacher und zugleich ohne jede Verkittung gelingt dies, wenn man die Spiegelung dazu verwendet, dem Lichtstrahl die gewünschte Richtung anzuweisen, denn hierbei wird die einmal erzeugte Dispersion nicht wieder vermindert. Eine Spiegelung würde aber links und rechts vertauschen und infolge dessen würde die zweite Brechung der ersten genau entgegenwirken, es ist also erforderlich, eine gerade Anzahl von Spiegelungen zwischen Eintritt und Austritt des Lichtstrahles einzuschalten. Auf diese Ueberlegung gründet sich ein Geradsichtprisma, das ich im Folgenden beschreiben möchte.

Das neue Geradsichtprisma besteht aus einem fünfseitigen Glasstück, von dem nur vier Flächen eben zu schleifen sind. Der Lichtstrahl erleidet an der Fläche *a* (Fig. 1) eine Brechung, die ihn der versilberten Spiegelfläche *c* zuführt, von hier aus gelangt er zur zweiten Spiegelfläche *b* und endlich zur zweiten brechenden Fläche *d*, um dann wieder seine ursprüngliche Richtung einzuschlagen. Ein stärker brechbarer Strahl würde sich

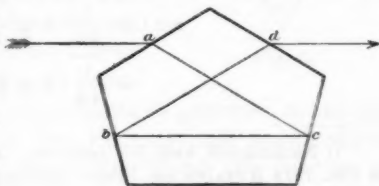


Fig. 1.

auf dem Wege von  $a$  bis  $c$  rechts von dem gezeichneten befinden, zwischen den beiden Spiegeln links und nach der zweiten Spiegelung wieder rechts, sodass ihn die zweite Brechung

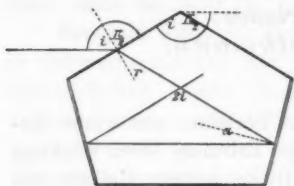


Fig. 2.

in demselben Sinne ablenkt, wie die erste.<sup>1)</sup> Bedingung für die Geradsichtigkeit ist, dass der Winkel zwischen den brechenden Flächen gleich dem doppelten des Einfallswinkels  $i$  ist, wie aus der Gleichheit der beiden mit Kreisbögen bezeichneten Winkel  $i + \pi/2$  in Fig. 2 hervorgeht. Die grösste

Ausnutzung des Glaskörpers tritt ein, wenn der Strahl  $ac$  (Fig. 1) der Fläche  $d$  parallel ist. Diese Bedingung lässt sich nach Fig. 2 auch schreiben in der Form:

$$2i = r + \frac{\pi}{2},$$

oder:

$$r = 2i - \frac{\pi}{2}.$$

Unter Rücksicht hierauf ergibt das Snellius'sche Brechungsgesetz:

$$\begin{aligned} \sin i &= n \sin \left( 2i - \frac{\pi}{2} \right), \\ &= -n \cos 2i, \\ &= 2n \sin^2 i - n, \end{aligned}$$

also ist

$$\sin^2 i = \frac{\sin i}{2n} + \frac{1}{2}$$

und

$$\begin{aligned} \sin i &= \frac{1}{4n} + \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{16}n^2}, \\ &= \frac{1}{4n} (1 + \sqrt{8n^2 + 1}). \end{aligned}$$

1) Nachträglich habe ich gefunden, dass in Pogg. Ann. 151. p. 507 bis 510. 1874 Kessler ein Prisma beschreibt, bei dem die Geradsichtigkeit auch durch zweimalige und zwar totale Reflexion hervorgebracht wird. Die Anwendung totaler Reflexion hat aber zur Folge, dass der Prismenkörper bei gleichem Gesichtsfeld über viermal länger wird, als der hier beschriebene.

Die Spiegelflächen stehen senkrecht zur Winkelhalbirenden des Winkels  $\alpha$  oder  $\pi/2 - i$ . Ihr Winkel mit der benachbarten brechenden Fläche ist also:

$$\frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2} = \frac{3\pi - 2i}{2}.$$

Die optische Wirkung ist gleich der eines dreiseitigen Prismas vom brechenden Winkel

$$2r = 4i - \pi,$$

der sich bei Anwendung gewöhnlichen Flintglases auf etwa  $65^\circ$  stellt. Verzichtet man auf möglichst vollkommene Ausnutzung des Glaskörpers, so kann man aus demselben Glase auch Prismen anderer Leistung schneiden.

Das beschriebene Geradsichtprisma, das in Deutschland, England und Oesterreich durch Patente geschützt ist, wird vom Optiker R. Magen, Berlin, Scharnhorststr. 34 a, hergestellt, der auch damit ausgerüstete Taschenspectroscopie liefert.

Die zweimalige Spiegelung ist ausser der eben beschriebenen Verwendung auch sehr geeignet für den Bau eines Flüssigkeitsprismas, das eine Anzahl von Vorzügen aufweist. Aus irgend welchem Material wird ein Kasten in Gestalt eines gleichseitigen dreikantigen Prismas gebaut, der auf einer Kante steht und oben offen ist, wie Fig. 3 als Durchschnittszeichnung andeutet. In diesen Kasten legt man zwei Silber- oder Platinspiegel, deren Belegung gut polirt ist, so, dass die unbelegte Seite die schrägen Kastenwände berührt. Wird nun der Kasten mit Flüssigkeit gefüllt und ein Lichtstrahl der Figur gemäss auf die Oberfläche gerichtet, so hat man ein Flüssigkeitsprisma, bei dem Eintritts- und Austrittsfläche gemeinsam sind. Eine durchsichtige Wand mit ihrer so oft störenden Absorption, die bei allen anderen Flüssigkeitsprismen unvermeidlich ist, fällt gänzlich fort. Durch seine grosse Billigkeit empfiehlt sich das Prisma zur Projection von Spectren, da man einerseits ein geradezu unbeschränktes Gesichtsfeld



Fig. 3.

zur Verfügung hat, andererseits Flüssigkeiten von grosser Wärmedurchlässigkeit, wie Schwefelkohlenstoff und Perchloräthylen oder von grosser Durchlässigkeit für chemisch wirksame Strahlen, wie Monobromnaphtalin, anwenden und so die teuren Bergkrystall- und Steinsalzprismen vermeiden kann. Nach der ersten Reflexion ist der Weg für alle parallelen Strahlen in der Flüssigkeit gleich gross, an die Stelle des ersten Spiegels kann daher mit gutem Erfolg der Ersatz für die bildentwerfende Linse, nämlich ein Hohlspiegel gestellt werden, den man sich auf billige Weise durch Versilbern eines concaven Brillenglases verschafft. Als Lichtquelle dient ein mit elektrischem Bogenlicht stark beleuchteter Spalt oder allenfalls eine horizontale, schmale Acetylenflamme.

Berlin, Landwirtschaftliche Hochschule, im März 1902.

(Eingegangen 17. März 1902.)

**14. Ueber die Dispersion von Flussspat,  
Sylvin, Steinsalz, Quarz und Kalkspat, sowie  
über die Dispersion von Diamant;  
von F. F. Martens.**

**I. Dispersion von Flussspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz und  
Kalkspat.**

Zur Controle der früher<sup>1)</sup> mitgetheilten Brechungsexponenten hat der Verfasser kürzlich eine Anzahl von Messungen angestellt; Tab. 1 giebt eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate. Einige Werte sind mit „jetzt neu. Sp.“ bezeichnet; dieselben sind mit einem neuen grossen Spectrometer mit 1"-Ableseung bestimmt, welches von Schmidt & Haensch in Berlin für die Herren Dr. Svensson und Blix aus Stockholm angefertigt und dem Verfasser einige Zeit zur Prüfung übergeben worden ist. Das schon früher benutzte, dem Physikalischen Institut gehörige Spectrometer von Pistor & Martins ist in der Tabelle als „alt. Sp.“ bezeichnet. Die beim Sylvin angegebenen, photographisch bestimmten Werte der Tab. 1 sind früher mit dem 10"-Spectrometer von Schmidt & Haensch, welches mit Camera ausgerüstet ist, erhalten. Das Steinsalzprisma II ist schon früher benutzt, doch sind inzwischen die Flächen neu-geschliffen; Prisma III ist früher nicht benutzt und hat die besten Flächen von den Steinsalzprismen I, II und III.

Bei den Messungen ist mehr Wert als früher auf Bestimmung der Temperatur gelegt; ferner ist stets folgende Vorsichtsmaassregel beachtet. Beide brechende Flächen des zu untersuchenden Prismas sind mit einer Papierblende von 10—15 mm freier Oeffnung bedeckt. Die Prismen werden zur Messung des brechenden Winkels so aufgestellt, dass die zur Fläche senkrecht gestellte Fernrohraxe die Blendenöffnung in der Mitte trifft; bei Bestimmung der Ablenkung ist das Prisma so verschoben, dass wieder die Axen von Fernrohr und Collimator auf die Blendenmitten zielen.

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. p. 603—640. 1901.

Tabelle 1.

 $t = 18^{\circ}$ .

	$\varphi$	441 $\mu\mu$	508 $\mu\mu$	533 $\mu\mu$	643 $\mu\mu$	768 $\mu\mu$
Quarz.						
früher alt. Sp.	$\omega \left\{ \begin{array}{l} 59^{\circ} 56' 6,3'' \\ 59 56 7,3 \end{array} \right.$	1,55324	1,54822	1,54680	1,45227	1,53903
jetzt neu. Sp.		—	1,54822	1,54680	1,45226	—
früher alt. Sp.	$\epsilon \left\{ \begin{array}{l} 59 56 6,3 \\ 59 56 7,3 \end{array} \right.$	1,56264	1,55746	1,55599	1,55131	1,54794
jetzt neu. Sp.		—	1,55746	1,55599	1,55131	—
Kalkspat.						
früher alt. Sp.	$\omega \left\{ \begin{array}{l} 49^{\circ} 58' 32'' \\ 49 58 34,5 \end{array} \right.$	1,67423	1,66527	1,66277	1,65504	1,64974
jetzt neu. Sp.		—	1,66526	1,66275	1,65501	—
früher alt. Sp.	$\epsilon \left\{ \begin{array}{l} 49 58 32 \\ 49 58 34,5 \end{array} \right.$	1,49373	1,48956	1,48841	1,48490	1,48259
jetzt neu. Sp.		—	1,48958	1,48843	1,48489	—
Flusspat.						
früher alt. Sp.	60° 0' 22,1''	1,43920	1,43619	1,43535	1,43271	1,43093
jetzt neu. Sp.	60 0 22,0	—	1,43620	1,43537	1,43274	—
Sylvin.						
früher alt. Sp.	38° 58' 19,0''	1,50387	1,49614	1,49404	1,48771	1,48374
früher fotogr.	38 58 19,0	1,50380	1,49610	—	—	—
jetzt alt. Sp.	37 45 12,8	1,50377	1,49606	1,49397	1,48764	—
Steinsalz.						
früher alt. Sp.	—	1,55947	1,55071	1,54829	1,54105	1,53644
Pr. II jetzt alt. Sp. 1	59° 37' 16,5''	—	1,55088	1,54846	1,54124	1,53665
Pr. II jetzt alt. Sp. 2	59 37 16,5	1,55962	1,55089	1,54848	1,54125	1,53666
Pr. III jetzt neu. Sp.	59 37 2,0	—	1,55094	1,54853	1,54129	—
Pr. III jetzt alt. Sp.	59 37 6,1	1,55964	1,55090	1,54849	1,54128	—
nach Langley ber.	—	(1,55959)	1,55092	1,54853	1,54131	1,53668

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Exponenten von *Quarz* — die im ganzen sichtbaren und ultravioletten Gebiet mit den Sarasin'schen Werten gut übereinstimmen — schon früher mit grosser Genauigkeit bestimmt; bei *Kalkspat*, *Flusspat*, *Sylvin* sind zwar merkliche Abweichungen vorhanden, aber die Genauigkeit der früheren Bestimmungen ist immerhin noch

genügend; bei Sylvin muss hervorgehoben werden, dass die photographisch gefundenen Werte zwischen den früher und jetzt subjectiv bestimmten Werten liegen, also wahrscheinlich nur mit sehr geringen Fehlern behaftet sind.

Bei Steinsalz sind früher die Exponenten im sichtbaren Gebiet leider um etwa 20 Einheiten der fünften Decimale zu klein angegeben. Auch die Exponenten in dem Gebiet von 231—400  $\mu\mu$  werden mit einem ähnlichen Fehler behaftet sein. Die Exponenten für kleinere Wellen sind wahrscheinlich genauer, weil hier wegen der Absorption wesentlich die an der Prismenkante (wo der Prismenwinkel etwas grösser ist als an der Basis) hindurchgegangenen Strahlen zur Wirkung gelangen. Der grosse — durch Convexität der Prismenflächen und Nichtbeachtung der erwähnten Vorsichtsmaassregel entstandene — Fehler in den früheren Bestimmungen hat den Verfasser veranlasst, nunmehr für alle Strahlen im sichtbaren Gebiet die Exponenten von Steinsalz neu zu bestimmen; dieselben sind in Tab. 2 angegeben. Die neuen Werte stimmen mit den von Langley<sup>1)</sup> gefundenen gut überein, wenn man die letzteren von 20° auf 18° umrechnet.

Tabelle 2.  
Steinsalzprisma II.  $t = 18^\circ$ .

$\lambda$	$n$	$\lambda$	$n$
441	1,55962	589	1,54431
467	1,55570	627	1,54207
486	1,55338	643	1,54125
508	1,55089	656	1,54067
533	1,54848	670	1,54002
546	1,54745	768	1,53666
560	1,54629		

Die in Tab. 1 angegebenen neubestimmten Exponenten sind nach der Methode der minimalen Ablenkung erhalten, mit Ausnahme der unter 2. für Steinsalz angeführten Werte; diese sind, wie alle in Tab. 2 gegebenen Exponenten, nach der Methode des bekannten Einfallswinkels bestimmt. Um den

1) S. P. Langley, Ann. of the Astrophys. Observ. of the Smithsonian Inst. 1. p. 1—266. 1900.

Einfallswinkel  $\alpha$  der vom Collimator kommenden Strahlen an der ersten Prismenfläche zu ermitteln, ist früher die Grailich'sche Methode benutzt, bei welcher das Fernrohr zuerst auf das directe, dann auf das an der ersten Prismenfläche reflectirte Spaltbild eingestellt wird. Bei den jetzigen Bestimmungen hat Verfasser eine andere Methode benutzt. Es wird der Austrittswinkel der Na-Strahlen aus dem Prisma bestimmt, indem das Fernrohr zuerst auf die abgelenkte Na-Linie eingestellt, dann senkrecht zur zweiten Prismenfläche gestellt wird. Durch Rechnung erhält man dann 1. den Exponenten für Na-Licht, 2. den Einfallswinkel  $\alpha$  der vom Collimator kommenden Strahlen an der ersten Prismenfläche.

Bei der früheren Arbeit hat Verfasser leider übersehen, dass die Dispersion von Steinsalz im Ultraviolett schon von Hrn. Joubin<sup>1)</sup> und Hrn. Borel<sup>2)</sup> bestimmt worden ist. Diese Autoren haben nur bis zur Wellenlänge 214, bis zum Exponenten 1,73 beobachtet, während der Verfasser bis 185 bez. 1,89 vorgedrungen ist. Die Constanten der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel hätten also aus den vorliegenden Beobachtungen nicht annähernd so genau berechnet werden können, wie aus den neuen.

Ausser den, in der früheren Arbeit angeführten Autoren hat auch Langley<sup>3)</sup> die Exponenten von Flussspat für ultrarote Strahlen bis zur Wellenlänge  $3,4 \mu$  bestimmt. Die Langley'schen Werte stimmen mit den von Paschen gefundenen sehr gut überein; die grösste Abweichung beträgt 5 Einheiten der fünften Decimale.

In der früheren Arbeit des Verfassers finden sich ferner folgende Schreib- bez. Druckfehler:

1. p. 621 Anm. 2 und p. 621 Anm. 3, sowie p. 625 Anm. 3 muss es „A. Trowbridge“ heissen statt „J. Trowbridge“. Hierauf hat Hr. Prof. R. W. Wood in Baltimore aufmerksam gemacht.

2. p. 617 erste Zeile unter  $n_{\text{beob.}}$  muss 1,42982 gesetzt werden statt 1,42682.

1) P. Joubin, Ann. de chim. et phys. (6) 16. p. 185. 1889.

2) G. A. Borel, Compt. rend. 120. p. 1404—1406. 1895; Arch. d. sciences phys. et nat. de Genève (3) 34. p. 134—157 u. p. 230. 1895.

3) S. P. Langley, l. c.



3. p. 612 muss es heissen:

$$\lambda'^2 = \frac{\lambda_3^2 (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - \lambda_2^2 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) C}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) C}.$$

4. p. 628 Anm. 1 muss lauten: E. Carvallo, Compt. rend. 126. p. 950—953. 1898.

p. 629 fehlt die Anm. E. Carvallo, Quarz *nw* und *nr*, Compt. rend. 126. p. 728—731. 1898.

## II. Dispersion von Diamant.

Als eins der wenigen durchsichtigen Elemente darf der Diamant besonderes Interesse in Bezug auf seine Dispersion beanspruchen.

Hr. Prof. Dr. F. Becke in Wien war so freundlich, mir den von A. Schrauf 1834 untersuchten Diamanten zu leihen; für diese Güte bin ich Hrn. Prof. Becke zu grossem Danke verpflichtet. An diesem Diamanten habe ich, nach der Methode des bekannten Einfallswinkels, die Dispersion für sichtbare und ultraviolette Strahlen gemessen, wobei mich Hr. F. Flatow unterstützte.

Der Diamant hat die Form eines unregelmässigen Triakisoktaeders und kann in sechs verschiedenen Stellungen als ablenkendes Prisma von etwa  $15^\circ$  brechendem Winkel<sup>1)</sup> benutzt werden; ich habe die Exponenten an zwei Prismen gemessen, deren Winkel  $\varphi_1 = 16^\circ 9'$  und  $\varphi_2 = 13^\circ 20,5'$  sind.

In Tab. 3 sind die beobachteten und berechneten Exponenten zusammengestellt. Zur Berechnung diente die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel in der Form (III):

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^3 - \lambda'^2}.$$

Die Constanten sind folgende:

$m = 1,8755$	$\lambda' = 0,12456 \mu$
$m' = 3,7905$	
$\Sigma m' = 5,6660$	$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C} = \nu = 55,1$

1) Die an demselben Edelstein befindlichen Prismen mit einem brechenden Winkel von etwa  $44^\circ$  haben für vorliegende Untersuchung zu kleine lichtdurchlässige Flächen.

Tabelle 3.

Diamant.  $t = 14^\circ$ .

Element	$\lambda$ in $\mu\mu$	$n_{\text{beob.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$\delta$
—	124,56	Eigenschwingung berechnet		
Cd	313,3	2,5254	2,5254	0
Cd	325,5	2,5130	2,5132	+2
Cd	340,36	2,5008	2,5004	-4
Cd	346,70	2,4951	2,4956	+5
Cd	361,19	2,4853	2,4855	+2
Cd	441,59	2,4478	2,4482	+4
Cd	467,83	2,4410	2,4403	-7
Cd	480,01	2,4370	2,4371	+1
Cd	508,60	2,4308	2,4308	0
Cd	533,85	2,4253	2,4253	0
Cd	537,92			
Na	589,31	2,4172	2,4173	+1
Cd	643,87	2,4109	2,4111	+2
—	$\infty$	—	2,3803	—

In Tab. 4 sind die von den Herren Schrauf<sup>1)</sup>, Walter<sup>2)</sup> und Wülfing<sup>3)</sup> im sichtbaren Spectralgebiet bestimmten Exponenten mit den vom Verfasser für dieselben Wellenlängen berechneten Werten zusammengestellt. Die Uebereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle 4.

Diamant.

Element	$\lambda$	Schrauf	Walter 16°	Wülfing	Martens ber. 14°
(Sonne)	396	—	2,46476	2,4652	2,4658
H	486	—	2,43539	2,4354	2,4356
Tl	535	2,42549	—	—	2,4255
Na	589	2,41723	2,41734	2,4175	2,4173
H	656	—	2,41000	2,4103	2,4099
Li	670	2,04845	—	—	2,4086

1) A. Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 424—429. 1884.

2) B. Walter, Wied. Ann. 42. p. 504—510. 1891.

3) E. A. Wülfing, Tscherma's Mitteil. 15. p. 62. 1895.

Ueber die Durchlässigkeit des Diamanten im Ultraviolett ist dem Verfasser nur die Beobachtung von Miller<sup>1)</sup> bekannt, der durch Platten von 0,8 bez. 0,4 mm Dicke Strahlen bis zur Wellenlänge 224 photographiren konnte. Das von mir untersuchte Prisma scheint mir im Tageslichte eine merklich gelbe Färbung zu besitzen und schwächt jedenfalls die hindurchgehenden Strahlen, deren Wellenlänge kleiner als  $300\mu$  ist. Die Absorptionsstreifen, die Hr. Walter (in der angeführten Arbeit) bei 415 und  $471\mu$  bei einigen Diamanten beobachtet hat, haben sich bei meinen Spectrographien nicht bemerkbar gemacht.

---

1) W. A. Miller, Phil. Trans. 152. p. 861—887. 1862.

(Eingegangen 4. April 1902.)

**15. Erwiderung an Hrn. F. Neesen;  
von G. W. A. Kahlbaum.**

Hr. Neesen bemängelt in diesen Annalen<sup>1)</sup> einige in meinem Aufsätze „Glossen zu der selbstthätigen Quecksilberpumpe“ gemachte Angaben. Darauf ist folgendes zu entgegnen.

1. In p. 592 meiner Arbeit<sup>2)</sup> heisst es: „Es hat denn auch bei einer von Neesen im April 1899 vorgenommenen Prüfung bei acht concurrirenden in drei von vier Fällen unser Princip die besten Resultate ergeben“. (Ich habe also gesagt, „*unser Princip*“, nicht „*meine Pumpe*“.) Das ist die absolut genaue Uebersetzung in Worte der in Neesen's Tabelle angegebenen Zahlenresultate.

Dass Hr. Neesen falsche Zahlen angiebt, kann ich nicht wissen, und dies um so weniger, wenn er, auch da, wo er in der gleichen Zeitschrift auf sein Thema zurückkommt, nicht Gelegenheit nimmt, so grobe Druckfehler zu verbessern. Direct aber als solchen zu erkennen, wie Hr. Neesen angiebt, ist der Druckfehler durchaus *nicht*, im Gegenteil machen die Zahlen, wie sie da stehen, einen durchaus richtigen Eindruck.

Selbst aber wenn die jetzt angegebenen Zahlen dastünden, d. h. statt der 6 eine 35, so würden sie nicht *gegen* meine Pumpe zeugen, denn die Pumpe *ist keine meiner Pumpen*, es ist vielmehr eine Nachahmung, und zwar, wie hier beiläufig bemerkt sei, *eine nach dem Patentgesetz unerlaubte Nachahmung* meiner Pumpe. Dass aber dem so ist, weiss Hr. Neesen, denn ich habe dieselbe Pumpe, die er als „sehr vereinfacht“ rühmt, in meinen „Glossen“ p. 593 ausdrücklich als „nachgemacht“ bezeichnet und ihre Minderwertigkeit mit Hrn. Neesen's eigenen Zahlen belegt. Ich kann es also nur bedauern, dass Hr. Neesen seinen Druckfehler nicht eher be-

1) F. Neesen, Ann. d. Phys. **7.** p. 693. 1902.

2) G. W. A. Kahlbaum, Ann. d. Phys. **6.** p. 592. 1901.

richtigt hat, ich hätte damit nur einen weiteren Beleg für das Zweckdienliche dieser sehr „vereinfachten Nachahmung“ gewonnen.

2. Die neuen Prüfungen des Hrn. Neesen. Da wird zuerst gesagt: „Für die Kahlbaum'sche Pumpe besonders ist eine kräftige Vorpumpe günstig (l. c. p. 695). Das ist absolut falsch! — Ich besitze gar keine anderen Vorpumpen als die kleinen Wasserstrahlpumpen, kann also andere gar nicht anwenden, und ist es mir bei den Prüfungen ganz gleichgültig, ob diese Pumpen bis 10, 12 oder 14, auch 16 mm ziehen, bei kleinen Räumen, bis etwa 500 cm<sup>3</sup>, arbeiten die Quecksilberpumpen bis zum Druck von etwa 1 mm so schnell, dass es auf ein paar Millimeter mehr oder weniger abzusaugenden Druckes gar nicht ankommt.

Bei der Prüfung von acht Handpumpen, d. h. sämtlicher bisher gelieferter, der Nr. 29, 47, 49, 50, 72, 99, 104, 117, die alle ganz ohne Vorpumpe arbeiten, ergab sich als mittlere Leistung: Evacuirt wurden etwa 400 cm

in 15 Minuten auf 0,00025 mm Druck

in 30 „ „ 0,000063 „ „

Für die selbstthätigen Pumpen sind die entsprechenden Zahlen für 500 cm

in 15 Minuten auf 0,000165 mm Druck

in 30 „ „ 0,000069 „ „

Was soll nun da eine Behauptung, wie die obige, dass für meine Pumpe „besonders eine kräftige Vorpumpe günstig“ sei?!

Genau das Gegenteil ist der Fall. Die Sprengelpumpen können von Anfang an gleich schnell arbeiten, bei den Kolbenpumpen dagegen empfiehlt es sich, solange noch viel Luft im Apparat ist, langsam zu arbeiten, den Kolben nicht ganz mit Quecksilber zu füllen, um den Bestand der Pumpe nicht zu gefährden. —

Die Messungen selbst nun, die Hr. Neesen in einer Tabelle auf p. 697 mittheilt, sind ganz bedeutungslos, die Resultate dementsprechend.

a) Weil man mit „ziemlich scharf zu bestimmenden Lichterscheinungen“ (l. c. p. 695) keine *genauen* Messungen anstellen kann, und doch giebt Hr. Neesen die zur Verdünnung notwendige Zeit bis auf 6 Sec. genau an, z. B. 3,7 Min.,

9,2 Minuten! — Welches Auge kann wohl nach 10 minutenlangem Beobachten der Lichterscheinungen in einer Röntgenröhre das erste Aufflackern des grünen Phosphoreszenzlichtes auf 6 Sec. sicher angeben! —

b) Weil jede auch nur geringe Verschiedenheit der Stromstärke das Auftreten der beobachteten Lichterscheinungen wegen der, von den Glaswandungen bei jeder elektrischen Beanspruchung sich lösenden Luftteilchen zeitlich verschiebt.

Hätte Hr. Neesen nicht mit der Pumpe gewechselt, sondern mit der gleichen Pumpe die gleiche Röhre unter sonst gleichen Umständen viermal hintereinander ausgepumpt, so würde er ein Bild erhalten haben ganz so, wie es die erste und letzte Columne seiner Tabelle zeigt. Die Schnelligkeit der Evacuation wächst mit der Zahl der schnell aufeinander folgenden Operationen, besonders bei gleichzeitigem Durchgehen des Stromes unter sonst ganz gleichen Umständen, d. h. wenn z. B. dabei die Temperatur des Apparates sich nicht ändert.

Natürlich behaupte ich keineswegs, dass die Versuche in der aufgeführten Reihenfolge angestellt sind, darüber weiss ich nichts — aber ich werte die gegebene Tabelle unter anderem auch dadurch, dass ich constatire: man kann, ohne mit der Pumpe zu wechseln, eine ganz analoge Tabelle zusammenstellen.

c) Weil „während des Versuches die Röhre dauernd erhitzt“ wurde. — Mit jeder Temperaturänderung wechselt der Druck im Apparate, gleichgültig wie lange derselbe erhitzt wird. Ich habe bis zu 600 Stunden ununterbrochen erhitzt und nach dieser Zeit noch diese Aenderung feststellen können. Mit dem Druckwechsel variirt aber auch die Zeit des Auftretens der Lichterscheinungen, die Hr. Neesen zum Vergleich heranzieht. Die Temperatur aber, bis zu welcher die Messröhre bei jedem der nicht nebeneinander hergehenden, sondern offenbar aufeinander folgenden Versuche erhitzt wurde, lag, da sie mit dem Druck der städtischen Leitung, auch bei Innehaltung sonst vollkommenster Gleichförmigkeit der Erhitzung, ständig wechselt, gar nicht in der Hand des Beobachters.<sup>1)</sup>

1) Sollte ich hier in Bezug auf die Art der Erwärmung der Röhre von falschen Voraussetzungen ausgehen, bitte ich um Entschuldigung, auf directe Anfrage bei Prof. Neesen wurde mir aber bedeutet: „diese sei Geheimnis“.

Da somit in keiner Weise der Nachweis erbracht ist, dass immer unter sonst durchaus gleichen Umständen beobachtet wurde, man vielmehr das Gegentheil anzunehmen voll berechtigt ist, so geht, wie gesagt, dem Resultate des Vergleiches *jedwede Bedeutung ab.* —

Und nun die Tabelle des Hrn. Neesen selbst. Zunächst ist gar nicht festgestellt, ob der Verdünnungsgrad, von dem aus gezählt wird, auch für alle Pumpen der gleiche ist; d. h. es wird ein Wettrennen veranstaltet, bei dem nicht darauf Rücksicht genommen wird, dass alle Beteiligten vom gleichen Platz aus starten. Wenigstens wird in der Tabelle darüber nichts angegeben.

Die Zeiten, in der die vier Pumpen, I, meine Pumpe, II, III, IV drei Pumpen, nach Angabe des Hrn. Neesen das erste Ziel erreichen: „Bedeckung der ganzen Kathode einschliesslich Stiel mit blauem Licht“, verhalten sich wie 70:37:35:35, d. h. da, *wo der Start unbekannt ist*, bleibt meine Pumpe um volle 100 Proc. zurück. Das Bild aber ändert sich sofort vom zweiten zum dritten Ziel, „Diffuswerden des blauen Lichtes“ bis „vollständige Ausbildung einer schmalen Brücke positiven Lichtes um das negative Licht herum“. Hier ist das Verhältnis der Zeiten wie 25:25:20:15. Also ist die Leistung der Pumpe II von meiner Pumpe bereits erreicht. Vollkommen umschlägt das Bild aber vom vierten zum fünften Ziel, „Erscheinen des grünen Phosphoreszenzlichtes“ bis „Auftreten von X-Strahlen“. Da ist das Verhältnis I:II:III:IV wie 10:38:23:23. Es haben also, nach Hrn. Neesen's *eigenen Angaben*, um vom gleichen Ausgangspunkte aus das gleiche Ziel zu erreichen, *seine Pumpe II fast viermal so viel, seine Pumpen III und IV mehr als doppelt so viel Zeit als meine Pumpe gebraucht.* Addire ich nun den Zeitaufwand, der nötig war, um vom zweiten zum dritten und vom vierten zum fünften Ziel zu gelangen, so ist das Verhältnis 35:63:43:38. *Also auch darnach arbeitet meine Pumpe schneller als alle anderen.*

Diese Zahlen sind sämtlich der Tabelle des Hrn. Neesen ohne irgend welche Aenderung entnommen, der also mit seinen eigenen Angaben unter anderem auch nachgewiesen hat, *dass meine Pumpe seinen sämtlichen Constructionen überlegen ist.*

Das ergibt sich, wie gesagt, aus Hrn. Neesen's eigenen Zahlen, nur habe ich nicht die ganze, sondern einzelne Phasen der durchlaufenen Bahn miteinander verglichen. Und dazu bin ich voll berechtigt, denn die Angabe des Zeitaufwandes vom unbekannten Start bis zum ersten Ziel scheint mir in gleicher Weise unsicher als die vom letzten Ziel bis zu einer Zeit, „wo nach Ansicht des Hrn. Burger die Röhre zum Abschmelzen fertig war“ (l. c. p. 696).

Dass ich persönlich auf diese Zahlen überhaupt gar nichts gebe, habe ich schon oben betont, aber ich habe an der Hand derselben doch noch nachweisen wollen, dass aus ihnen keineswegs nur das heraus zu lesen ist, was Hr. Neesen darin gefunden haben möchte, sondern auch das gerade Gegenteil.

3. Hat Hr. Neesen noch einen principiellen Einwand gegen *meine* Messmethode. Er sagt: „Diese Methode“ — Zusammenpressung eines bekannten grossen Volumens — „gibt nun, wenn man zunächst von etwaiger Verdichtung des Gases an den Wänden des Gefässes beim Zusammendrücken absieht, wohl den Druck im Volumometer, aber durchaus noch nicht den in den übrigen Teilen des luftleer zu machenden Raumes... Erst wenn das Volumometer *hinter* dem Recipienten angeordnet ist, wie das bei meinen früheren Vergleichsversuchen der Fall war, kann man sagen, dass die im Recipienten erreichte Verdünnung mindestens gleich der durch den Druckmessapparat angegebenen ist.

Daher ist der von Kahlbaum gezogene Vergleich, wonach eine seiner Pumpen 30 Min. zur Erreichung eines Verdünnungsgrades gebraucht, welchen eine von mir benutzte nicht einmal in 17 Stunden erreichte, ganz inhaltlos“.

Soweit Hr. Neesen. Nur handelt es sich bei diesem Vergleiche einmal nicht um *eine* meiner Pumpen, sondern um den Mittelwert mit 30 derselben erreichter Resultate, die nach 30 Min. Arbeitens günstiger waren, als das von Hrn. Neesen mit einer seiner Pumpen in 17 Stunden erzielte Resultat.

Sonst sind die Einwendungen des Hrn. Neesen voll und ganz berechtigt, nur die eine Kleinigkeit hat er übersehen, nämlich dass nicht nur bei diesen 30, sondern bei allen



meinen, die Zahl 100 weit übersteigenden vergleichenden Messversuchen *mein Apparat genau die von ihm als allein richtig bezeichnete Anordnung hatte: das Volumometer zu hinterst;* sodass für alle diese Versuche sein Ausspruch gelten muss, „*dass die erreichte Verdünnung mindestens gleich der durch den Druckmessapparat angegebenen sein muss*“. —

Ich habe meine Glossen mit der Aufstellung von ein paar ganz allgemein gültigen Grundregeln geschlossen, die bei der Construction leistungsfähiger Quecksilberluftpumpen unbedingt befolgt werden müssen, nämlich: möglichst einfacher Aufbau, continuirlicher Betrieb, weite Leitungsröhren, und für die Tropfpumpe lange Fallröhren bei genauem Abstimmen von Zu- und Abfluss. Darf ich *hier* zum Schluss Hrn. Neesen über die einzig zulässige Art der vergleichenden Prüfung der Leistungsfähigkeit aufklären? Diese ist allein: die Evacuation des gleichen, stets mit dem gleichen Leitungsrohre und dem gleichen dazwischen gelegten Trockenapparate versehenen Volumometers, unter Vermeidung jedweder Erhitzung wie auch elektrischer Entladung im Vacuum. Nur unter Befolgung dieser Grundregeln wird es Hrn. Neesen gelingen, vergleichbare Resultate zu erzielen, denn ganz allein auf diese Weise wird es ihm möglich sein, die für einen zu ziehenden Vergleich nun einmal unerlässlichen, absolut gleichen Umstände jedesmal und einwandfrei wieder zu gewinnen.

Sollte es Hrn. Neesen unter Beachtung der von mir aufgestellten Grundsätze gelingen, seine langjährigen Bemühungen durch die Construction einer tadellos wirkenden Pumpe zu krönen — aber sie muss auch wirklich so wirken und nicht wie die auf p. 696 seiner Bemerkung unter II aufgeführte nur „eigentlich“ so arbeiten sollen, es aber nicht thun — und ihre Ueberlegenheit auf dem angegebenen Wege nachzuweisen, so werde ich der erste sein, der ihm zu seinem Erfolge neidlos, nein dankbar beglückwünscht.

Basel, 6. April 1902.

(Eingegangen 10. April 1902.)

**16. Bemerkung zu der von Hrn. Denizot  
gegebenen Ableitung des zweiten Hauptsatzes;  
von W. Voigt.**

In diesen Annalen<sup>1)</sup> findet sich eine Abhandlung von Hrn. Denizot, welche zu zeigen versucht, dass man zu der Clausius'schen Formel für den zweiten Hauptsatz gelangen kann, ohne Körper von speciellen bekannten Eigenschaften, wie z. B. die idealen Gase, heranzuziehen. Der Nachweis beruht indessen auf einem leicht erkennbaren Trugschluss.

Der Verfasser bildet die Differentialgleichung für den integrierenden Factor  $g$  des Differentialausdruckes für die Wärmeaufnahme, der aus der Energiegleichung folgt, und reducirt dieselbe nach der bekannten, für die Lagrange'sche partielle Differentialgleichung geltenden Regel auf die beiden simultanen Gleichungen

$$\frac{dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p} = \frac{dv}{-\frac{\partial u}{\partial t}} = -\frac{d \ln g}{\frac{\partial p}{\partial t}},$$

in denen  $u, v, p$  die gewöhnlichen Bezeichnungen sind.

Er interpretirt

$$-d \ln g = \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p}$$

als den Wirkungsgrad eines zwischen den Temperaturgrenzen  $t$  und  $t-dt$  verlaufenden Carnot'schen Kreisprocesses; er glaubt, in dessen aus der obigen Gleichung folgendem *zweiten* Wert

$$-d \ln g = \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dv}{+\frac{\partial u}{\partial t}}$$

1) A. Denizot, Ann. d. Phys. 7. p. 358. 1902.

einen Widerspruch mit dem vorhergehenden zu finden, weil bei dem betrachteten Kreisprocess (nach seiner Ansicht)

$$\frac{\partial u}{\partial t} dt = 0$$

wäre, und meint, dass dessen Beseitigung die Annahme

$$\frac{\partial \ln g}{\partial v} = 0$$

erfordere, wodurch sich dann  $g$  als Function der Temperatur  $t$  allein ergeben würde.

Dies ist aber irrig. Eine Deutung der obigen Doppelgleichung, die auf einen Widerspruch führt, ist eben keine zulässige Deutung, und die von Hrn. Denizot auf Grund des ersten Wertes von  $d \ln g$  versuchte muss gemäss dem zweiten corrigirt oder modificirt werden. Die aus den beiden Ausdrücken für  $d \ln g$  resultirende Beziehung

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} + p \right) dt + \frac{\partial u}{\partial t} dv = 0$$

sagt hierfür aus, dass die Zustände  $(v, t)$  und  $(v - dv, t - dt)$  auf einer Adiabate liegen. Die Deutung giebt aber — wie dies nicht anders sein kann — überhaupt keinerlei neue Beziehung und damit wird meines Erachtens die ganze Schlussreihe der Denizot'schen Ableitung hinfällig.

Göttingen, 14. April 1902.

(Eingegangen 15. April 1902.)

**17. Das Elasticitätsmodul von Metallen bei  
niedrigen Temperaturen;  
von William Sutherland.**

In diesen Annalen veröffentlichte Schaefer<sup>1)</sup> einige Versuchsergebnisse über die Rigidität und Young's Modul verschiedener Metalle bei niedrigen Temperaturen, nämlich bei — 186° C. (dem Siedepunkt flüssiger Luft) und bei — 70° C.

Schaefer's Resultate weichen so sehr von den Folgerungen ab, welche ich in meiner Schrift „Kinetic Theory of Solids“<sup>2)</sup> gemacht habe, dass einige Bemerkungen meinerseits notwendig sind.

Schaefer's Methoden sind, kurz zusammengefasst, die folgenden:

Um die Rigidität eines Drahtes zu messen, macht er ihn zur Axe eines Cylinders von durchloctem Aluminiumblech, mit dessen einem Ende er den Draht fest verbindet. Den Cylinder taucht er in eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewar'sche Röhre ein, deren Inhalt mit dem Draht durch die Löcher im Cylinder in Berührung tritt. Das obere Ende des Cylinders, welche über die Dewar'sche Röhre hinausragt, ist so mit einem Rahmen verbunden, dass beide ein solides Ganze bilden von genügendem Beharrungsvermögen, um die nötigen torsionalen Schwingungen für die dynamische Messung der Rigidität abzugeben.

Um das unbekannte Moment der Trägheit zu entfernen, wird zuerst die Dauer der Schwingungen in der gewöhnlichen Weise gemessen, und nochmals, nachdem das Trägheitsmoment um eine bekannte Quantität vergrößert worden ist. Die Rigidität wird dann aus der Differenz der Quadrate der beiden Schwingungsperioden gefunden. Um zu untersuchen, ob flüssige Luft diesen Unterschied der Quadrate beeinflusst, wurden die Perioden gemessen, einmal mit einer leeren und

1) C. Schaefer, *Ann. d. Phys.* 5. p. 220. 1901.

2) W. Sutherland, *Phil. Mag.* (5) 32. p. 31. 1891.

dann mit einer mit Wasser gefüllten Dewar'schen Röhre. Da der Unterschied in beiden Fällen der gleiche war, so wurde angenommen, dass mit flüssiger Luft in der Dewar'schen Röhre der Unterschied zwischen den Quadraten der beiden Schwingungsperioden derselbe wäre, wie mit der leeren Röhre und dem Draht bei der Temperatur von siedender flüssiger Luft.

Es sollte hier aber berücksichtigt werden, dass flüssige Luft viel beweglicher als Wasser ist, und obendrein, dass sie kocht, wodurch die Verhältnisse so ungleich werden, dass die Richtigkeit dieser Annahme sehr zweifelhaft ist. Es wurde auch thatsächlich gefunden, dass das starke Aufwallen in der Dewar'schen Röhre der Mischung von Kohlensäure und Aether, welche gebraucht wird, um die Temperatur von  $-70^{\circ}\text{C.}$  zu erlangen, diese Versuchsmethode sehr unzuverlässig macht. Es wurde deshalb für diese Temperatur eine statische Methode zum Messen der Rigidität benutzt.

Mit Kupfer fand man, dass bei der Temperatur von flüssiger Luft diese statische Methode dieselben Resultate bezüglich Rigidität ergab, wie die dynamische Messung. Die Schlussfolgerung scheint gewesen zu sein, dass dieses Resultat den Gebrauch der dynamischen Methode mit flüssiger Luft in der Dewar'schen Röhre berechtigt, trotz den Misserfolgen, die sich bei dem Kochen von Kohlensäure mit Aether ergeben haben.

Von den erlangten Resultaten nach Anwendung der statischen Methode bei  $-70^{\circ}\text{C.}$ , der dynamischen bei  $-186^{\circ}\text{C.}$  und nach Gebrauch beider Methoden bei  $20^{\circ}\text{C.}$  schliesst Schaefer, dass Rigidität innerhalb der Grenzen seiner Versuche eine lineare Function der Temperatur ist.

Dies steht im directen Gegensatz zu meiner Formel für alle Metalle:

$$(1) \quad \frac{n}{N} = 1 - \left(\frac{\theta}{T}\right)^2,$$

worin  $n$  die Rigidität bei der absoluten Temperatur  $\theta$ ,  $N$  die Rigidität beim absoluten Nullpunkt und  $T$  der absolute Schmelzpunkt ist. Diese Formel repräsentirt nun die Versuchsergebnisse für Metalle von  $\theta = 273$  bis  $\theta = 373$  und  $\theta = 474$  und nimmt ebenfalls die Rigidität beim Schmelzpunkt gleich

Null an, wie es sein sollte, liefert also einen guten Grund für die Annahme, dass es bis zum absoluten Nullpunkt so weiter fortgeht.

Bei den bekannten grossen Schwierigkeiten, welche das Messen der Temperatur-Coefficienten von Elasticitätsmodulen durch statische Methoden in sich birgt, dürfen Schaefer's Resultate für die linearen Verschiedenheiten der Rigidität nicht ohne weitere und unanfechtbare Versuche angenommen werden. Meines Erachtens ist daher auf die statischen Versuche vorläufig weniger Gewicht zu legen, als auf die Ergebnisse der dynamischen Methode bei 20° C. und - 186° C.

Wenn  $n_1$  und  $n_2$  gleich den Rigiditäten bei diesen Temperaturen, welche absolut gleich  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  sind, dann ist nach Schaefer's linearen Gesetzen

$$\frac{n_1 - n_2}{n_1} = \frac{a(\Theta_2 - \Theta_1)}{1 - a\Theta_1}.$$

Hierin ist  $a$  der Temperatur-Coefficient, während die Werte von  $(n_1 - n_2)/n_1(\Theta_2 - \Theta_1)$  für die Metalle aus Schaefer's Tabellen zu nehmen sind.

Nach (1) ist jedoch

$$\frac{n_1 - n_2}{n_1(\Theta_2 - \Theta_1)} \cdot \frac{T^2 - \Theta_1^2}{\Theta_2 + \Theta_1} = 1.$$

Die folgende Tabelle enthält Schaefer's Werte für  $10^6(n_1 - n_2)/n_1(\Theta_2 - \Theta_1)$ , ebenso seinen Wert für  $T - 273$  und in der letzten Reihe die Werte von  $(n_1 - n_2)(T^2 - \Theta_1^2)/n_1(\Theta_2^2 - \Theta_1^2)$ , welche ich mit  $\Theta_1 = 293$  und  $\Theta_2 = 87$  berechnet habe.

	Pt	Pd	Fe	Ni	Au	Cu	Ag	Al	Zn	Pb
	178	270	303	328	301	449	821	2472	4837	7867
$T - 273$	1765	1600	1500	1400	1070	1100	970	645	619	327
	1,9	2,4	2,4	2,35	1,4	2,1	3,2	4,9	9,0	5,6

Die Zahlen der letzten Reihe haben statt des Wertes 1 meistens einen solchen von fast 2, obgleich sie bei abnehmendem Schmelzpunkt rasch zunehmen. Ich erkläre diesen Mangel an Uebereinstimmung durch den Einfluss der flüssigen Luft bei - 186° C., welcher eine Abweichung herbeiführt zwischen dem Unterschied der Quadrate der Schwingungsperioden und dem wahren Wert im Vacuum bei der gleichen Temperatur.

Die flüssige Luft scheint einen Fehler in  $(n_1 - n_2)/n_1$  zu verursachen, welcher desto grösser ist, je kleiner  $n_1$  ist.

Für das Young'sche Modul machte Schaefer seine Messungen nach der gewöhnlichen statischen Methode, d. h. durch Anhängen von Gewichten an den Draht.

Wie ich schon in meiner „Kinetic Theory of Solids“ erwähnt habe, hat sich aber diese Methode für die Feststellung der Temperaturveränderung von Young's Modul sehr unzuverlässig erwiesen. Bei Anwendung von Kupffer's dynamischer Methode fand ich, dass  $q$ , Young's Modul irgend eines Metalles bei der Temperatur  $\Theta$ ,  $Q$ , der Modul bei absoluter Nulltemperatur, und  $T$ , der absolute Schmelzpunkt, verwandt sind, und zwar durch die Formel

$$(2) \quad \frac{q}{Q} = 1 - 0,823 \frac{\Theta}{T}.$$

Schaefer findet, dass  $q$  sich linear verändert, je nach  $\Theta$ , und giebt die Werte für  $(q_1 - q_2)/q_1 (\Theta_2 - \Theta_1)$ , worin  $q_1$  und  $q_2$  Werte sind für  $q$  bei  $\Theta_1 = 273 + 20$  und  $\Theta_2 = 273 - 186$ . Nach (2) sollte es aber sein

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1 (\Theta_2 - \Theta_1)} (T - 0,823 \Theta) = 0,823.$$

In der folgenden Tabelle gebe ich Schaefer's Werte für

$$10^6 (q_1 - q_2)/q_1 (\Theta_2 - \Theta_1)$$

und auch

$$(T - 0,823 \Theta) (q_1 - q_2)/q_1 (\Theta_2 - \Theta_1)$$

mit denselben Werten von  $T$  wie in der obigen Tabelle.

Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	Ag	Al
73	198	225	246	363	765	2182
0,13	0,33	0,35	0,36	0,42	0,78	1,48

Die meisten Zahlen in der letzten Reihe ergeben weniger als die Hälfte von 0,823, welches nötig ist, um die Richtigkeit von (2) zu bestätigen. Je kleiner das Modul eines Metalles, desto grösser ist die Abweichung, was ich in der Hauptsache auf die Ungenauigkeit der statischen Methode zurückführe.

Schaefer giebt das Verhältnis an zwischen Poisson's Ratio eines Metalles bei irgend einer Temperatur, seiner Rigidität und Young's Modul (welch' letztere er für lineare

Functionen der Temperatur hält), nimmt dann  $\frac{1}{2}$  als den Wert von Poisson's Ratio beim Schmelzpunkt an und erhält so eine Gleichung für die Schmelztemperatur, welche für sechs der Metalle Resultate liefert, die den wirklichen sehr nahe kommen.

Diese Berechnung ist jedoch gänzlich illusorisch, denn wenn er seinen Ausdruck für die Rigidität unabhängig und unter der Bedingung anwendete, dass die Rigidität beim Schmelzpunkt gleich Null ist, so würde er Temperaturen erzielen, die von den wirklichen um Tausende von Graden abweichen.

In der That sagt Schaefer selbst, dass kein folgerichtiger Schluss aus der Uebereinstimmung von Berechnung und Versuchen in den sechs erfolgreichen Fällen gezogen werden kann.

Bei gegenwärtigen Verhältnissen der Theorie von festen Körpern sind Messungen des Elasticitätsmoduls bei niedrigen Temperaturen stets wertvoll, aber es scheint mir, dass in Schaefer's Arbeiten die Methode zur Ueberwindung der grossen experimentellen Schwierigkeiten noch nicht vollkommen genug war, um dieselbe Genauigkeit zu erzielen, wie sie bei höheren Temperaturen bereits erreicht worden ist.

Melbourne, Januar 1902.

(Eingegangen 2. Februar 1902.)



18. *Bemerkung zu meiner Mitteilung:*  
*„Ueber die Bedeutung auf- und absteigender Luft-*  
*ströme für die atmosphärische Elektrizität“;*  
*von F. Linke.<sup>1)</sup>*

---

Bei dem Versuche, eine Erklärung für eine sicher beobachtete Erscheinung zu finden, ist mir leider ein Ueberlegungsfehler untergelaufen. Natürlich bleibt nicht das *Potential* eines Körpers, der im elektrischen Felde eines anderen sich in der Richtung der Kraftlinien bewegt, constant, sondern seine *Potentialdifferenz* mit der Umgebung.

Da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so ziehe ich die Mitteilung einstweilen zurück.

---

1) F. Linke, Ann. d. Phys. 7. p. 231. 1902.

(Eingegangen 11. Mai 1902.)

**19. Bemerkung zu meinem Aufsatz:  
 „Ueber den Geschwindigkeitsverlust, welchen die  
 Kathodenstrahlen bei der Reflexion erleiden“;  
 von E. Gehrcke.<sup>1)</sup>**

Zu obengenannter Arbeit möchte ich bemerken, dass die auf p. 87 wiedergegebenen Abbildungen der Fluoreszenzflecke zwar das Spectrum der reflectirten Strahlen erkennen lassen, aber leider die Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Reflectoren nicht zum Ausdruck bringen. In meiner der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften (Sitzungsberichte, p. 461—467, 1901) vorgelegten Mitteilung sind bessere, wenn auch nicht völlig befriedigende Reproduktionen enthalten.

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 8. p. 81—93. 1902.

(Eingegangen 13. Mai 1902.)

**Druckfehler-Verbesserung**

in dem Aufsatz von F. Braun: „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen etc.“.

Dieser Band, p. 206 Zeile 5 von oben lies „gleich stark“ statt „sehr stark“.

